

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI Facultatea de Fizică Școala Doctorală de Fizică



Angela ŞTEFAN

PROCESE DE CONVERSIE SUPERIOARĂ ÎN

CaSc₂O₄ dopat cu ioni de pământuri rare

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător științific Dr. Vasile-Șerban GEORGESCU

București 2018

Universitatea din București

Către.....

Vă facem cunoscut că în ziua de 02.11.2018, ora 11, în Amfiteatrul A4 din cadrul Facultății de Fizică Măgurele, va avea loc susținerea publică a Tezei de doctorat intitulată:

PROCESE DE CONVERSIE SUPERIOARĂ ÎN CaSc₂O₄ dopat cu ioni de pământuri rare

Elaborată de Angela ȘTEFAN (ENACHI)

în vederea acordării titlului științific de DOCTOR în FIZICĂ

cu următoarea comisie:

Președinte: Prof. Dr. Daniela DRAGOMAN

Conducător Știintific: CS I, Dr. Vasile Șerban GEORGESCU

Membrii: CS I, Dr. Traian DASCĂLU, INFLPR Măgurele

CS I, Dr. Mihai SECU, INCDFM, Măgurele

Prof. Dr. Eugen OSIAC, Univ. de Medicină și Farmacie, Craiova

În acest scop, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică a tezei.

CUPRINS

Capitolul 1:	Introducere	5
Capitolul 2:	Lantanidele și proprietățile lor optice	7
Modelul Jua	ld-Ofelt	7
Procese de t	ransfer de energie	7
Capitolul 3:	Fenomenul de conversie superioară	
Materiale pe	entru conversia superioară și aplicații potențiale	
Capitolul 4:	Metode de sinteză, investigare structurală și spectroscopică	9
Sinteza mate	erialelor	9
Caracterizat	rea structurală: difracție de raxe X	
Tehnici de c	aracterizare prin spectroscopie optică	
Capitolul 5:	Fosforii oxidici CaSc2O4 codopați cu Er ³⁺ și Yb ³⁺	
Rezultate și	discuții	
Analiza s	pectrelor de absorbție ale Er^{3+} în $CaSc_2O_4$	
Calculul	parametrilor Judd – Ofelt	
Emisie pr	in conversie superioară	
Depender	tța de concentrație a eficienției emisiei prin conversie superioară	
Depender	nța emisiei prin conversie superioară de puterea de pompaj	17
Caracteri	zarea emisiei în sistemul CIE (x, y)	
Măsurare	ea timpilor de viață și dependența lor de concentrațiile de dopanți	
Capitolul 6:	Fosforii oxidici CaSc2O4 codopați cu Ho ³⁺ și Yb ³⁺	
Capitolul 7:	Fosforii oxidici CaSc2O4 codopați cu Tm ³⁺ și Yb ³⁺	
Capitolul 8:	Concluzii	
Perspective	pentru continuarea cercetării științifice	
Bibliografie		

Capitolul 1: Introducere

În ultimele decenii, s-a observat o creștere rapidă în cercetarea și dezvoltarea fosforilor. Cercetarea fosforilor a extins domeniile de interes ale fizicii, chimiei, electronicii, nanoștiinței și biotehnologiei, prin aplicații la scară largă în viața umană. Studierea fosforilor a acoperit aproape toate ramurile de luminescență (fotoluminescență, electroluminescență, catodoluminescență și termoluminescență). Motivele sunt multiple, atât științifice cât și aplicative, care, în decursul anilor, s-au generat și s-au completat reciproc. Sudiul fosforilor face parte dintr-un domeniu de cercetare interdisciplinar în care mulți fizicieni, chimiști, biologi și alți specialiști sunt implicați: știința materialelor.

Materialele luminescente numite fosfori, sunt de regulă substanțe anorganice solide compuse dintr-o matrice gazdă și un activator; dezvoltarea lor reprezintă o preocupare continuă pentru cercetarea științifică. Această lucrare are ca scop studiul fotoluminescenței fosforilor dopați cu ioni de pământuri rare excitați prin conversie superioară.

Conversia superioară este un fenomen fizic ce constă în excitarea unui sistem cuantic pe un nivel de energie superior cu fotoni de energie mai mică, urmată de emisie luminescentă.

Fosforii dopați cu pământuri rare pentru conversie superioară prezintă un interes deosebit pentru cercetarea fundamentală și dețin un potențial mare pentru aplicații ce includ: bio-imagistica, laserii, tehnica de afișaj, celulele solare ș.a.

În această teză, sunt prezentate principalele rezultatele obținute pentru materialul gazdă $CaSc_2O_4$ dopat cu ioni de lantanide (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} și Yb^{3+}), pentru emisie prin conversie superioară în verde, roșu și albastru, cu excitare în infraroșu-apropiat (~ 973 nm).

Sistemul $Er^{3+}-Yb^{3+}$ este cunoscut ca fiind unul dintre cele mai eficiente sisteme datorită transferului de energie rezonant dintre $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Ionii Er^{3+} permit emisie prin conversie superioară și în absența sensibilizatorului Yb^{3+} .

Până în prezent, au fost obținuți:

- ➢ Fosfori eficienți CaSc₂O₄ dopați cu Ho³⁺ şi Yb³⁺.
- Emisie prin conversie inferioară și superioară în CaSc₂O₄ dopat cu Tm³⁺ și Yb³⁺.
- ➢ Fosfori eficienți CaSc₂O₄ dopați cu Ce³⁺, Tb³⁺ şi Eu³⁺.

Importanța temei tratate în această teză de doctorat rezidă în necesitatea studierii unor fosfori cu eficiența sporită a luminescenței prin conversie superioară și cu un grad de toxicitate redus. În acest scop, am ales compusul oxidic CaSc₂O₄, care îndeplinește o serie de condiții ca:

- stabilitate chimică, termică și mecanică ridicată;

- cost scăzut;

- ușor de preparat și investigat;

Scopul prezentului studiu a constat în: prepararea și caracterizarea structurală și spectroscopică a compușilor oxidici $CaSc_2O_4$ dopați cu ioni de pământuri rare, pentru evaluarea și îmbunătățirea eficienței luminescenței prin conversie superioară.

Obiectivele fundamentale au fost găsirea condițiilor optime de sinteză a compusului CaSc₂O₄ dopat cu ioni de pământuri rare și evidențierea mecanismelor implicate în procesele de conversie superioară.

Scandatul de calciu (CaSc₂O₄) dopat cu ioni de lantanide, investigat în această lucrare, îmbină proprietățile de oxid (stabilitate chimică, termică și mecanică bună) cu fononi de energie mică (540 cm⁻¹). Procesele de conversie superioară pe CaSc₂O₄ au fost studiate pentru:

estimarea eficienței cuantice;

 \triangleright estimarea concentrației optime de Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ și Yb³⁺.

Proprietățile optice ale scandatului de calciu dopat cu ioni de pământuri rare, cu emisie prin conversie superioară, sunt investigate în domeniile (350-400 nm) ultraviolet, (400-750

nm) vizibil și (750-870 nm) infraroșu apropiat. Aceste proprietăți pot fi modificate în funcție de mai mulți parametri: morfologia materialului gazdă (temperatura și durata sintezei), concentrația de ioni dopanți, alegerea sursei de pompaj etc. În rețeaua gazdă s-au încorporat dopanții Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ și Yb³⁺; fosforii rezultați prezintă emisie eficientă în verde, roșu și albastru, folosind o sursă de excitație în infraroșu, ceea ce le permite să devină candidați perfecți pentru multe aplicații.

Principalul deziderat pe care trebuie să-l îndeplinească un fosfor este eficiența. În cazul fosforilor cu conversie superioară, definim mai multe tipuri de eficiență: (i) eficiența energetică ca raportul între energia emisă (în domeniul de interes) și energia absorbită în IR; (ii) eficiența definită ca raport între numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbiți (în engleză, quantum yield); (iii) eficiența energetică practică, ca raportul între energia emisă și cea incidentă. Parametrii esențiali sunt: (a) eficiența cuantică a nivelurilor emițătoare; (b) ratele proceselor de relaxare încrucișată care implică nivelurile emițătoare, (c) ratele celorlalte procesele de transfer de energie care au loc între ionii activatori Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ și ionii sensibilizatori Yb³⁺.

Prezenta lucrare este structurată în opt capitole. Capitolele 1, 2 și 3 sunt introductive. Capitolul 1 include tema de doctorat, scopul, studiile anterioare și organizarea generală a tezei de doctorat. Capitolele 2 și 3 continuă cu analiza literaturii de specialitate a spectroscopiei lantanidelor (structura electronică și nivelurile de energie ale lantanidelor, procese implicate în excitarea și dezexcitarea lantanidelor, procese de transfer de energie între ionii de lantanide) și, respectiv, a fenomenului de conversie superioară (mecanismele dominante ale conversiei superioare, densitatea populației pe nivelurile de energie populate prin conversie superioară și dinamica emisiei prin conversie superioară). Este descris modelul Judd-Ofelt, care explică prezența dominantă a tranzițiilor de dipol electric în spectrele de absorbție și de emisie precum și modul în care se pot calcula probabilitățile acestor tranziții, utilizând numai trei parametri. S-au prezentat ipotezele care stau la baza modelului Judd-Ofelt și modul în care se pot determina acești parametri din spectrele de absorbție măsurate la temperatura camerei.

În capitolul 4, se prezintă în detaliu metoda de sinteză a probelor ceramice prin reacție în fază solidă. Pentru caracterizarea probelor, s-au folosit tehnici de caracterizare structurală (difracție de raze X) și spectroscopie optică de înaltă rezoluție (absorbție, reflectanță difuză, luminescență, cinetica nivelurilor metastabile).

Următoarele capitole, 5, 6 și 7, cuprind rezultatele privind determinarea parametrilor Judd-Ofelt pentru probe ceramice de CaSc₂O₄ dopate cu ioni de lantanide (Er³⁺, Ho³⁺și Tm³⁺) la temperatura camerei. Pe baza acestor date, s-a testat și măsurat eficiența cuantică excitând la 973 nm prin intermediul Yb³⁺. Aceste materiale emit în verde, roșu, albastru și infraroșu. Sunt studiate în detaliu procesele de conversie superioară în cele trei sisteme CaSc₂O₄:Er³⁺:Yb³⁺, CaSc₂O₄:Ho³⁺:Yb³⁺ și CaSc₂O₄:Tm³⁺:Yb³⁺, variind concentrațiile de dopanți. S-au studiat procesele de relaxare încrucișată în funcție de concentrațiile de Er³⁺, Ho³⁺ și Tm³⁺. Aceste procese duc la limitarea eficienței emisiei. S-au analizat curbele de dezexcitare ale luminescenței pentru Er³⁺, Ho³⁺ și Tm³⁺. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute pentru alte sisteme.

Capitolul 8 conține principalele concluzii și perspective privind dezvoltarea și interpretarea rezultatelor experimentale obținute, aici fiind menționată și activitatea științifică pentru viitor.

Capitolul 2: Lantanidele și proprietățile lor optice

În acest capitol, este prezentată o scurtă descrierere a aspectelor teoretice ale lantanidelor și proprietățile lor optice.

Toate mecanismele conversiei superioare prezentate în această teză implică tranziții electronice 4f-4f între nivelurile de energie ale ionilor de lantanide trivalenți (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}), cu care se dopează materialul gazdă (în cazul nostru, CaSc₂O₄). Aceste mecanisme implică procese de excitare ale ionilor de lantanide prin absorbția luminii incidente, procese de transfer de energie între diverși dopanți prezenți în materialul gazdă, procesele de relaxare radiativă (prin emisie de fotoni), procese de relaxare neradiativă prin emisie de fononi sau transfer de energie. În acest capitol, am prezentat o analiză a literaturii de specialitate privind proprietățile optice ale ionilor de lantanide. Structura electronică și nivelurile de energie ale ionilor de lantanide sunt prezentate împreună cu mecanismele implicate în absorbția luminii incidente și în dezexcitarea ionilor de lantanide.

Lantanidele au proprietăți luminescente unice și toxicitate redusă și emit într-un domeniu larg de lungimi de undă, acoperind un domeniu spectral din ultraviolet (UV) până în infraroșu apropiat (IRA), ceea ce îi face candidați ideali pentru mai multe aplicații.

Scandiul și ytriul sunt considerate elemente de pământuri rare datorită proprietăților chimice similare și tind să apară în aceleași zăcăminte ca și lantanidele. Ionii trivalenți de ytriu sunt din punct de vedere optic inerți din cauza lipsei de electroni în substratul 4f, și de obicei, compușii lor sunt utilizați ca gazdă pentru materiale luminescente.

Configurația electronică a ionilor de pământuri rare (RE^{3+}) este determinată de învelişul electronic $4f^n$ necomplet. Pamânturile rare au configurația electronică [Xe] $4f^{n-1}5d6s^2$; [Xe] este configurația închisă a gazului rar xenon. Ionizarea elementelor de pământuri rare trivalente constă în îndepărtarea unui electron 4f sau 5d și a doi electroni 6s (care sunt slab legați).

Configurația electronică a lantanidelor poate fi descrisă ca $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^n5s^25p^65d^m6s^2$, unde $0 \le n \le 14$ și $0 \le m \le 10$ reprezintă numărul de electroni din păturile 4f și 5d, cu valori diferite pentru fiecare ion de lantanid.

Modelul Judd-Ofelt

Ionii trivalenți de pământuri rare sunt caracterizați de configurația $4f^n$, care se despică în termeni și multipleți, datorită interacției coulombiene, interacției spin – orbită și interacției de configurație (acestea fiind principalele interacții). Nivelurile Stark rezultă din interacția cu câmpul cristalin. Tranzițiile de dipol electric în cadrul configurației $4f^n$ sunt interzise de regula lui Laporte. În 1962, Judd și Ofelt, au făcut independent calculul intensității tranzițiilor "forțate" de dipol-electric. Confom acestui model, tăria oricărei tranziții de dipol electric poate fi determinată cu ajutorul a trei parametri de intensitate (parametrii Judd-Ofelt (JO)), care includ efectele materialului gazdă asupra proprietăților radiative ale ionului activ. Cu ajutorul parametrilor JO, Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , se pot calcula probabilitățile de emisie spontană, timpii de viață radiativi și rapoartele de ramificare.

Procese de transfer de energie

În această secțiune, au fost descrise procesele de transfer de energie radiativ și neradiativ între donori și acceptori. Transferul radiativ este fenomenul fizic de transfer al energiei sub forma radiației electromagnetice. În cazul transferului de energie radiativ, un foton real este emis de către sensibilizator și apoi absorbit de către activator. În cazul unui transfer de energie neradiativ, excitația este transferată de la senzibilizatorul excitat la activator fără emisie de fotoni.

Capitolul 3: Fenomenul de conversie superioară

În acest capitol, este prezentat fenomenul de conversie superioară și aplicațiile sale potențiale. Luminescența este procesul de absorbție al energiei într-un material și emisia ei ca radiație vizibilă. Materialele solide luminescente se numesc *fosfori*.

După dezvoltarea, în anii '90, a unor diode laser ieftine care emit la ~980 nm, studiile sau axat în special pe conversia luminii din infraroșu în vizibil. În ultimii ani, a crescut semnificativ numărul publicațiilor din domeniu. Studiile recente sunt orientate spre evaluarea materialelor potențiale pentru diverse aplicații fotovoltaice sau bio-imagistice. Cea mai mare parte a lucrărilor privind conversia superioară se bazează pe investigarea materialelor gazdă de tip oxid sau halogenuri, dopate cu lantanide.

În acest capitol, se prezintă diverse procese care duc la absorbția fotonilor de energie mai mică incidenți și la emisia de fotoni de energie mai mare și mecanismele dominante de conversie superioară.

Materiale pentru conversia superioară și aplicații potențiale

Deoarece în ultimii ani materialele cu conversie superioară au atras un interes științific deosebit, în această secțiune vom prezenta câteva dintre cele mai studiate materiale. β -NaYF₄ dopat cu ioni de lantanide, este materialul cel mai investigat, în special pentru conversia superioară în vizibil (verde, roșu, albastru și alb). Energia fononilor a β -NaYF₄ este mică (~ 370 cm⁻¹), de unde rezultă probabilități mici ale relaxărilor multifononice, ceea ce duce la creșterea eficienței de emisie. Au fost efectuate cercetări extinse privind sinteza altor floruri, de tip REF₃ (RE = Y, Gd, La) dopate cu lantanide.

Comunitatea științifică interesată de materiale cu conversie superioară a început să cerceteze mai intens materialele oxidice dopate cu lantanide, deoarece au proprietăți chimice, termice și mecanice mai bune decât fluorurile, ceea ce le face mai potrivite pentru aplicații.

Fosforul oxidic $CaSc_2O_4$, pe care ne-am propus să îl studiem și să-l folosim ca gazdă pentru ionii activi de pământuri rare, este un mediu cu fononi de energie mică (540 cm⁻¹). Acest fosfor codopat cu yterbiu și erbiu este eficient pentru conversia radiației de la ~1 µm în verde (~550 nm); eficiența sa ridicată este datorată energiei mici a fononilor săi, care face ca eficiența cuantică a nivelului emițător în verde (${}^4S_{3/2}$ al Er^{3+}) să fie mai mare decât în alte materiale oxidice.

Capitolul 4: Metode de sinteză, investigare structurală și spectroscopică

În acest capitol, sunt prezentate tehnicile experimentale utilizate la prepararea probelor și la caracterizarea lor structurală și spectroscopică. Fosforul $CaSc_2O_4$ a fost sintetizat prin reacție în fază solidă, cu concentrații diferite de lantanide, sub formă de pastile ceramice. Analizele structurale s-au efectuat utilizând metoda difracției de radiație X pe pulberi. Sunt prezentate tehnicile de spectroscopie utilizate la studierea proceselor de emisie, absorbție și cinetica nivelurilor metastabile.

Sinteza materialelor

Obținerea materialelor ceramice presupune mai multe etape: formarea instantanee a zonelor de legatură între particulele vecine puse în contact; creșterea granulară și densificarea; reducerea porozității intragranulare. În timpul procesului de sintetizare au loc transformări de dimensiune și formă a granulelor și porilor.

Etapele de obținere a compușilor ceramici prin reacție în fază solidă sunt: stabilirea compoziției și a concentrațiilor dopanți; alegerea materiilor prime de înaltă puritate; uscarea; cântărirea, omogenizarea; presarea; fasonarea pastilelor; tratamentul termic și tăierea.

În cazul compusului $CaSc_2O_4$, reacția are loc între oxidul de scandiu și carbonatul de calciu, aceștia fiind amestecați conform proporțiilor stoechiometrice calculate. În timpul sintezei, carbonatul de calciu se descompune prin calcinare în oxid de calciu și dioxid de carbon.

Carbonatul de calciu a fost uscat în etuvă la temperatura de 300° C timp de 4h pentru eliminarea urmelor de H₂O adsorbite din atmosferă. Apoi CaCO₃ și ceilalți oxizi au fost cântăriți și omogenizați într-un mojar de agat timp de 1h, pentru fiecare probă. Pulberile omogenizate au fost pastilate prin presare uniaxială în matriță la o presă hidraulică cu o presiune de 10 MPa, sub formă de pastile cilindrice cu diametrul de 13 mm și cu grosimea 2-5 mm. Pastilele obținute au fost fasonate și sinterizate în aer la T_p = 1500°C (temperatura de palier) timp de 4h, au fost șlefuite și tăiate cu ajutorul unei mașini cu fir diamantat, iar apoi au fost curățate prin ultrasonare, pentru a elimina impuritățile de pe suprafața lor.

Commun	Concentrație dopant (at.%)										
Compus	Er					Yb					
$CaSc_2O_4$	-				-						
CaSc ₂ O ₄ :Yb				-			2	2 3 5		8	3 10
CaSc ₂ O ₄ :Er	0.05 0.1 0.5			5 1	2	· · · · ·			-		
CaSc ₂ O ₄ :Er:Yb	0.5			2 5		8		10			
CaSc ₂ O ₄ :Er:Yb	1					2		5	8		10
	Ho					Yb					Eu
CaSc ₂ O ₄ :Ho	0.1	1	2				-				-
CaSc ₂ O ₄ :Ho:Yb	o:Yb 1		1 2	2 3	4 5	5 6	5 7	8 10		-	
CaSc ₂ O ₄ :Ho:Yb:Eu	0.5			4					(0.5 1	
	Tm				Yb						
CaSc ₂ O ₄ :Tm	0.05 0.3		4								
CaSc ₂ O ₄ :Tm:Yb 0.3				3		5	7		10		
CaSc ₂ O ₄ :Tm:Yb	0.1 0.3 0.5 0.7 0.9			5							

 Tabelul 4.1. Probele sintetizate în cadru tezei

Reacția chimică generală pentru formarea compușilor de $CaSc_{2-x-y}RE_xYb_yO_4$ ($RE^{3+} = Er^{3+}$, Ho^{3+} , Tm^{3+} sau Eu^{3+}) poate fi descrisă prin relația:

 $CaCO_3 + Sc_2O_3 + RE_2O_3 + Yb_2O_3 \rightarrow CaSc_{2-x-y}RE_xYb_yO_4 + CO_2\uparrow$

Investigațiile noastre spectroscopice preliminare, privind mecanismele dominante de conversie superioară în probe ceramice de $CaSc_2O_4$ dopat cu RE^{3+} , preparate prin reacție în fază solidă, ne-au determinat să extindem gama de probe de $CaSc_2O_4$. Pentru a evidenția procesele de conversie superioară/inferioară, au fost preparate și selectate câteva serii de probe, variind concentrațiile de RE^{3+} în $CaSc_2O_4$. Probele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.1. Concentrațiile de dopanți în probe au fost calculate în procente atomice. În Tabelul 4.1 sunt prezentate toate probele sintetizate în cadrul acestei teze.

Caracterizarea structurală: difracție de raxe X

Pentru studiul structural al materialului CaSc₂O₄, s-a folosit metoda difracției de radiație X, folosind un difractometru PANalytical Empyrean cu radiația CuK α (λ =1.54056 Å). Această metodă nedistructivă este foarte importantă pentru caracterizarea materialelor, deoarece permite obținerea de informații privind fazele cristaline prezente în probă.

Analizele prin difracție cu raze X au fost efectuate cu scopul de a verifica puritatea fazei.

Tehnici de caracterizare prin spectroscopie optică

Principala metodă de caracterizare a probelor ceramice dopate cu pământuri rare, folosită în cadrul acestei teze, este spectroscopia optică de înaltă rezoluție. În acest capitol, sau prezentat tehnicile experimentale utilizate la prepararea și caracterizarea probelor, pentru studierea proceselor de absorbție, emisie și a cineticii nivelurilor metastabile. Pentru măsurarea emisiei prin conversie superioară (inferioară), datorită omogenității și compactizării, pastilele obținute s-au dovedit a fi mai luminoase decât pulberile. Ca urmare, ne-am concentrat pe caracterizarea spectroscopică a probelor ceramice sub formă de pastile, obținute prin reacție în fază solidă. Folosind spectroscopia optică, au fost găsite cele mai eficiente probe în funcție de concentrațiile de dopanți alese.

Capitolul 5: Fosforii oxidici CaSc₂O₄ codopați cu Er³⁺ și Yb³⁺

În acest capitol, s-au studiat detaliat proprietățile structurale și spectroscopice ale probelor ceramice de CaSc₂O₄:Er³⁺ și CaSc₂O₄:Er³⁺:Yb³⁺, preparate prin metoda reacției în fază solidă. Excitând probele la 973 nm cu o diodă laser, se pot observa în domeniul vizibil două benzi de emisie, în verde (tranziția (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) $\rightarrow {}^{4}I_{15/2}$) și în roșu (${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$). S-a studiat dependența raportului între intensitățile emisiei în roșu și în verde de concentrațiile Er^{3+} si Yb³⁺, precum și efectul transferului invers ($Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$) asupra acestui raport. Din studiile proprietăților de luminescentă în funcție de concentrația dopanților, valoarea maximă а eficientei emisiei prin conversie superioară a fost obtinută pentru proba CaSc₂O₄:Er(1%):Yb(5%). Din reprezentarea dublu logaritmică a intensității emisiei în funcție de intensitatea pompajului, a fost determinat ordinul proceselor de conversie superioară. Sunt prezentate deasemenea măsurătorile timpilor de viață. Datele din diagrama CIE ilustrează schimbarea culorii emisiei în vizibil în funcție de concentrațiile de Yb^{3+} și Er^{3+} .

Rezultate și discuții

Probele au fost caracerizate structural prin difracție de raze X. În Figura 5.1, am prezentat difractograma de raze X a $CaSc_2O_4$: $Er^{3+}(0.5 \%)$: $Yb^{3+}(5\%)$; în afară de faza asociată scandatului pur, nu a fost identificată nici o altă fază cristalină.



Figura 5.1. *Difractograma de raze X pentru proba* $CaSc_2O_4$: $Er^{3+}(0.5\%)$: $Yb^{3+}(5\%)$.

CaSc₂O₄ are structura CaFe₂O₄, cu formula generală AB_2O_4 , unde A reprezintă pozițiile cu coordinație opt și B – pozițiile octaedrice. CaSc₂O₄ are structura cristalină ortorombică (grupul spațial *Pnam* (D_{2h}^{16})).

Ionii Sc^{3+} ocupă două poziții cu coordinație 6 și ionii de Ca^{2+} (cu raza ionică 1.12 Å) ocupă o poziție cu coordinație 8. Ionii Yb^{3+} (cu raza ionică de 0.868 Å) substituie preferențial ionii Sc^{3+} (cu raza ionică de 0.75 Å). Ionii de Er^{3+} (cu raza ionică de 0.89Å) și Tm^{3+} (cu raza ionică de 0.88 Å) având o rază ionică mai mică decât cea a Ho³⁺ (0.901 Å), putem presupune că substituie Sc^{3+} și Ca^{3+} .

Poliedrele de oxigen din vecinătatea ionilor Sc^{3+} și Ca^{2+} sunt prezentate în Figura 5.2.



Figura 5.2. Poliedrele de oxigen din vecinătatea ionilor Sc^{3+} și Ca^{2+} .

Distanțele medii $Sc^{3+} - O^{2-}$ sunt 2.1195 Å și 2.1171 Å; aceste distanțe sunt mai mici decât distanța medie $Sc^{3+} - O^{2-}$ în Sc_2O_3 , în poziția cu simetrie C_2 (2.121Å).

Analiza spectrelor de absorbție ale Er^{3+} în $CaSc_2O_4$. Calculul parametrilor Judd – Ofelt.

S-a aplicat formalismul JO pentru o probă ceramică policristalină de CaSc₂O₄ dopată cu Er^{3+} . Metoda JO propusă poate fi aplicată pentru probe ceramice policristaline care sunt suficient de transparente ca să permită măsurarea spectrului de transmisie, dar structura probelor fiind granulară împrăștie lumina transmisă, grosimea "efectivă" a probei nefiind cunoscută. S-au obținut probe de CaSc₂O₄: Er^{3+} (2%) cu grosimea de 0.1 mm. Spectrele de absorbție au fost calibrate folosind timpul de viață al nivelului ⁴I_{13/2} al Er^{3+} , măsurat pe probe diluate cu KBr, pentru diminuarea efectelor de reabsorbție. În analiza JO, au fost incluse 11 tranziții (⁴I_{15/2} \rightarrow ⁴I_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2}, ²H_{9/2}, ⁴G_{11/2} și ⁴G_{9/2}) ale Er^{3+} (Figura 5.3), în domeniul spectral 350-1050 nm [1]. Toate tranziții enumerate mai sus sunt tranziții de dipol electric.



Figura 5.3. Spectrul de absorbție al Er^{3+} în $CaSc_2O_4$: $Er^{3+}(2\%)$ cu grosimea de 0.1 mm [1].

Grosimea efectivă a probei ceramice nu este cunoscută, datorită împrăștierii luminii transmise.

Folosind ecuația matricială $\mathbf{\Omega}' = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{B}$, s-au obținut valorile pentru parametrii Ω'_m : $\Omega'_2 = 5.58 \times 10^{-3}$ $\Omega'_4 = 2.63 \times 10^{-3}$ și $\Omega'_6 = 1.20 \times 10^{-3}$, unde \mathbf{A} este matricea sistemului, \mathbf{A}^T matricea transpusă și \mathbf{B} este vectorul cu termeni liberi. O estimare a preciziei calculelor pentru

obținerea parametrilor Ω'_m este dată de abaterea pătratică medie (RMS) $\Delta = \left[\frac{(\Sigma\delta^2)}{(q-p)}\right]^{\frac{1}{2}}$ unde δ este diferența dintre valorile calculate și cele experimentale ale integralelor din spectrele de absorbție, q este numărul de tranziții analizate și p este numărul parametrilor. Abaterea pătratică medie este $\Delta = 1.85 \times 10^{-8}$ cm, ceea ce demonstrează o calitate bună a analizei JO.

Pentru obținerea parametrilor JO, avem nevoie de informații suplimentare, cum ar fi timpul de viață al unui nivel de energie ce emite predominant radiativ. Un astfel de nivel este ${}^{4}I_{13/2}$, deoarece diferența de energie între acest nivel și nivelul fundamental ${}^{4}I_{15/2}$ este ~ 6000 cm⁻¹. Această diferență necesită un număr mare de fononi (~ 11), astfel încât probabilitatea de dezexcitare multifononică este foarte mică.

Cunoscând timpul de viață măsurat experimental $\tau({}^{4}I_{13/2}) = 4720 \ \mu$ s, probabilitatea de tranziție de dipol electric este $A_{de}({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2}) = 1/\tau({}^{4}I_{13/2}) - A_{dm}({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2})$ S-a calculat probabilitatea de tranziție de dipol magnetic $A_{dm}({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2})$ folosind valoarea tăriei oscilatorului în vid. Pentru CaSc₂O₄:Er, am obținut $A_{dm}({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2}) = 69.70 \ s^{-1}$, $A_{de}({}^{4}I_{13/2}, {}^{4}I_{15/2}) = 121.69 \ s^{-1}$. Valorile pentru parametrii JO sunt: $\Omega_2 = 3.88 \times 10^{-20} \ cm^2$, $\Omega_4 = 1.83 \times 10^{-20} \ cm^2$, și $\Omega_6 = 0.83 \times 10^{-20} \ cm^2$ [1].

Am obținut $d_{ef} = 0.27$ mm (de 2.7 ori mai groasă decât grosimea geometrică).

Valoarea mai mică a parametrului Ω_6 indică o rigiditate mărită a rețelei CaSc₂O₄. Ω_4 poate fi corelat de asemenea cu rigiditatea gazdei. Parametrul Ω_2 este legat de covalența și simetria locală.

Cunoscând valorile parametrilor JO, au fost calculate probabilitățile de tranziție de dipol electric, rapoartele de ramificare și timpii de viață radiativi.

Emisie prin conversie superioară

Au fost sintetizate o serie de probe ceramice $CaSc_2O_4$:Er(1%):Yb(y%) cu y = 0, 2, 5, 8, 10 și o serie de probe în care s-a variat concentrația de erbiu $CaSc_2O_4$:Er(x%) cu x = 0.05, 0.1, 0.5, 1, pentru studiul proceselor de relaxare încrucișată între ionii Er³⁺. Ținând cont de tăria acestor relaxări încrucișate, s-a mai sintetizat o serie de probe cu o concentrație mai mică de erbiu (0.5%) și concentrația de Yb³⁺ de 0, 2, 5, 8 și 10 % (Tabelul 4.1).

Principalele procese de transfer de energie (TE) de la Yb³⁺ la Er^{3+} în prezența Yb³⁺ sunt [2]:

- (1) $({}^{4}I_{15/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{4}I_{11/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2} (Yb^{3+}))$, urmată de tranziția multifononică la ${}^{4}I_{13/2} (Er^{3+})$;
- (2) $({}^{4}I_{11/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{4}F_{7/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2} (Yb^{3+}))$ urmată de tranziția rapidă multifononică la ${}^{4}F_{7/2} \rightarrow ({}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2}) (Er^{3+});$
- (3) $({}^{4}I_{13/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2}(Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{4}F_{9/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2}(Yb^{3+}))$ (tranziție asistată de fononi);
- (4) $({}^{4}F_{9/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2}(Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{2}H_{9/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2}(Yb^{3+}));$
- (5) $(({}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2}) (Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{2}K_{13/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2} (Yb^{3+}))$ urmată de tranzițiile rapide multifononice la ${}^{4}G_{9/2}, {}^{4}G_{11/2}, {}^{2}H_{9/2} (Er^{3+}).$

Pe lângă acestea, mai există două procese de transfer-invers (TI) $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$:

- (a) $({}^{4}I_{11/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{7/2}(Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{4}I_{15/2}(Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2}(Yb^{3+}))$ și
- **(b)** $({}^{2}F_{7/2} (Yb^{3+})) \rightarrow ({}^{4}I_{13/2} (Er^{3+}), {}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+})).$

Schema nivelurilor de energie ale erbiului posedă o serie de rezonanțe de energie ce conduc la procese de relaxare încrucișată:

 $\begin{array}{l} \text{RI1} ({}^{4}\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}), ({}^{2}\text{H}_{11/2}, {}^{4}\text{S}_{3/2}) (\text{Er}^{3+})) \rightarrow ({}^{4}\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+}), ({}^{4}\text{I}_{9/2} (\text{Er}^{3+}));\\ \text{RI2} ({}^{4}\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}), ({}^{2}\text{H}_{11/2}, {}^{4}\text{S}_{3/2}) (\text{Er}^{3+})) \rightarrow ({}^{4}\text{I}_{9/2} (\text{Er}^{3+}), ({}^{4}\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+})). \end{array}$

Dependența de concentrație a eficienției emisiei prin conversie superioară

Intensitatea emisiei prin conversie superioară/inferioară precum și propriețățile spectrale ale ionului Er^{3+} depind de concentrațiile dopanților (Er, Yb). În urma pompajului cu $\lambda_{ex} = 973$ nm, probele de CaSc₂O₄ dopate cu Er^{3+} au emisie, în principal în verde. Adăugând Yb³⁺ în probă și crescând treptat concentrația acestuia, intensitatea totală a emisiei crește. Datorită creșterii mai pronunțate a emisiei în roșu, culoarea emisiei variază de la verde – gălbui până la roșu. În Figura 5.4, s-au prezentat spectrele de luminescență ale probelor de CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(y%) (y = 0, 2, 5, 8, 10), înregistrate la puterea incidentă de pompaj de 124 mW și calibrate pentru sensitivitatea spectrală a montajului experimental [2].



Figura 5.4. Spectrele de conversie superioară ale $CaSc_2O_4$:Er(0.5%):Yb(y%) pentru y = 0, 2, 5, 8, 10în vizibil. Puterea de pompaj incidentă P = 124 mW [2].



Figura 5.5. Spectrul de conversie superioară al $CaSc_2O_4$: Er(0.5%): Yb(5%) în UV-VIZ. Puterea de pompaj incidentă P = 124 mW.

În Figura 5.5 sunt prezentate alte două tranziții de luminescență, ${}^{4}G_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ (UV, la ~380 nm) și ${}^{2}H_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ (violet, ~405 nm), pentru proba de CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(5%), pentru pompaj prin conversie superioară ($\lambda_{ex} = 973$ nm). Se poate observa că aceste benzi de luminescență sunt mult mai puțin intense decât cele verzi și roșii.

Și în cazul excitării probelor de CaSc₂O₄:Er(x%):Yb(y%) la lungimea de undă 488 nm (cu laserul cu Argon), tranziția ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$ (Er³⁺), raportul între intesitățile tranzițiilor se schimbă în funcție de concentrația dopanților (Figura 5.6).



Figura 5.6. Spectre de emisie prin conversie inferioară (pompaj la 488 nm) ale CaSc₂O₄:Er(0.5%) (negru) și CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(5%) (roșu) în vizibil (a) și în infraroșu (b).

Pentru probele de scandat de calciu codopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} , intensitățile și rapoartele intensităților luminescenței în verde și roșu se schimbă cu concentrația de Yb^{3+} . În Figura 5.7 este dată dependența intensității luminescenței totale (intensitatea luminescenței în verde și roșu) în funcție de concentrația Yb^{3+} , pentru ambele serii de probe $CaSc_2O_4$:Er(x%):Yb(y%).

La ambele serii, concentrația optimă de yterbiu este 5%, iar valoarea maximă a intensității emisiei este aproximativ aceeași. În Figura 5.8 este dat raportul intensităților roșu/verde (RRV) în funcție de concentrația de yterbiu, pentru ambele serii de probe, la trei puteri incidente de pompaj (24 mW, 124 mW și 497 mW).



Figura 5.7. Intensitatea emisiei prin conversie superioară în vizibil în funcție de concentrația de Yb³⁺ pentru CaSc₂O₄:Er(x%):Yb(y%). Simbolurile pline: CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(y%) și simbolurile goale: CaSc₂O₄:Er(1%):Yb(y%). Puterea incidentă: 124 mW. Emisia totală: pătrate; emisia în verde $(({}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2}) \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$: triunghiuri; emisia în roșu (${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$: cercuri [2].

RRV crește mai rapid, în funcție de Yb³⁺, pentru seria CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(y%). La puterile incidente de pompaj P = 24 mW și P = 124 mW, rezultatele diferă puțin, ceea ce ne permite să neglijăm efectele de saturație. La o putere mai mare (497 mW), RRV devine mai mic. Astfel, la puterea P = 24 mW, pentru CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(10%) RRV \approx 23 și pentru CaSc₂O₄:Er(1%):Yb(10%) RRV \approx 10. Mărind puterea la P = 497 mW, pentru CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(10%) RRV \approx 5.5. Acest lucru poate fi explicat printr-o saturație mai rapidă a populației nivelului ⁴I_{13/2} (Er³⁺) implicat la popularea nivelului ⁴F_{9/2}, așa cum nivelul ⁴I_{11/2} (Er³⁺) este implicat în popularea nivelurilor (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}).



Figura 5.8. Raportul intensităților roșu/verde (RRV) în funcție de concentrația de Yb³⁺, pentru probele ceramice de CaSc₂O₄:Er(x%):Yb(y%). Simbolurile solide: CaSc₂O₄:Er(0.5 %):Yb(y%) și simbolurile goale: CaSc₂O₄:Er(1 %):Yb(y%). P = 24 mW - pătrate; P = 124 mW - triunghiuri; P = 497 mW - cercuri. [2].

S-au măsurat eficiențele emisiei prin conversie superioară pentru probele de $CaSc_2O_4$: Er(0.5%): Yb(5%) și CaSc_2O_4: Er(1%): Yb(5%). Pentru estimarea puterii incidente de pompaj, s-a folosit o probă de CaSc_2O_4 nedopată: spectrul (*I_n*) a fost înregistrat în domeniul

spectral 950 – 1025 nm, care conține spectrul de emisie al diodei. Puterea de pompaj absorbită a fost estimată extrăgând spectrul integral al probei dopate (I_d – înregistrat în același domeniu spectral) din spectrul integral al probei nedopate. Excitând la 973 nm, s-a calculat eficiența emisiei prin conversie superioară η_{cs} ca raportul între energia emisă în domeniul 500 – 750 nm și energia absorbită în infraroșu (950 – 1025 nm):

$$\eta_{cs} = \frac{P_{em}}{P_{abs}^{IR}} = \frac{\int_{500nm}^{750nm} I(\lambda) d\lambda}{\left(\int_{950nm}^{1025nm} I_n(\lambda) d\lambda - \int_{950nm}^{1025nm} I_d(\lambda) d\lambda\right)}$$

unde P_{em} este puterea emisei luminoase prin conversie superioară în domeniul 500 – 750 nm, P_{abs}^{IR} este puterea luminii incidente absorbită de probă. Integrala de la numărător este aria spectrului de emisie în vizibil ce include benzile de emisie din roșu și verde. La numitor, integrala din $I_n(\lambda)$ este aria spectrului în infraroșu pentru o probă de CaSc₂O₄ nedopată, iar integrala din $I_n(\lambda)$ se referă la proba dopată. Diferența reprezintă puterea absorbită de proba dopată. Valoarea maximă a eficienței emisiei prin conversie superioară a fost obținută pe o probă ceramică de CaSc₂O₄:Er(1%):Yb(5%) $\eta_{cs} = 0.94\%$ [2], pentru o putere incidentă de ~ 80 W/cm². Fracțiunea de lumină absorbită din pompaj este de 44%.

Dependența emisiei prin conversie superioară de puterea de pompaj

Pompând la 973 nm, nivelurile ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ și ${}^{2}H_{11/2}$ sunt populate prin procese cu doi fotoni, iar nivelurile ${}^{2}H_{9/2}$ și ${}^{4}G_{11/2}$ – prin procese cu trei fotoni. În Figura 5.9, sunt reprezentate grafic, în scară dublu logaritmică, intensitatea emisiei nivelurilor emițătoare în dependență de puterea incidentă de pompaj. Din grafic, pantele extrase sunt aproape de 2 (respectiv 3); se poate presupune că efectele de saturație sunt neglijabile în acest interval al puterii de pompaj (56-125 mW).



Figura 5.9. Reprezentare dublu logaritmică a intensității luminescenței în funcție de puterea incidentă de pompaj (973 nm), pentru proba de CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb(5%). Triunghiurile roșii: ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; triunghiurile verzi: ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; romburile verzi: ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; cercurile albastre: ${}^{2}H_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$; pătratele violete: ${}^{4}G_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ [2].

Rezultate similare au fost obținute și pentru alte probe de CaSc₂O₄:Er:Yb. Diferențele mici dintre pantele nivelurilor termalizate ${}^{2}H_{11/2}$ și ${}^{4}S_{3/2}$ ($\Delta n = 0.06$) pot fi explicate printr-o creștere locală a temperaturii din cauza absorbției radiației de pompaj.

Se poate arăta că, în aproximația cu trei niveluri (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ și ${}^{4}I_{15/2}$), creșterea temperaturii locale a probei (Δt) din cauza iradierii cu laser, când puterea incidentă crește de la P_{1} la P_{2} , este dată, de relația aproximativă:

$$\Delta t \approx \frac{k_B T_1^2}{\Delta E} \Delta n \ln \left(P_2 / P_1 \right)$$

unde Δn este diferența pantelor pentru ²H_{11/2} și ⁴S_{3/2} (Figura 5.9), iar T_1 e temperatura absolută a probei, căreia îi corespunde puterea incidentă P_1 și k_B este constanta lui Boltzmann. Pentru $\Delta n = 0.06$, $\ln(P_2/P_1) = 0.684$, $T_1 = 300$ K și $\Delta E = 800$ cm⁻¹, rezultă o creștere a temperaturii $\Delta t \approx 3^{\circ}$ C, când puterea incidentă crește de la 56 mW până la 125 mW. Această variație de temperatură este foarte mică și nu influențează rezultatele măsurătorilor de luminescență.

Panta, în reprezentarea dublu logaritmică, pentru luminescența nivelului ${}^{4}G_{11/2}$ este 2.99, iar pentru nivelul ${}^{2}H_{9/2}$ este 2.76. Pentru popularea ambelor niveluri sunt necesare procese cu trei fotoni. O examinare a schemei nivelurilor de energie ale Er^{3+} și Yb³⁺ confirmă valorile pantelor, sugerând că acest nivel ${}^{4}G_{11/2}$ este populat de transferul de energie. Panta nivelului ${}^{4}G_{11/2}$ (2.99) diferă cu 0,99 de panta nivelurilor termalizate (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$), care este în jur de 2, fiind necesar un singur foton suplimentar, pentru a trece sistemul de la nivelurile (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) la nivelul ${}^{4}G_{11/2}$. În mod similar, panta nivelului ${}^{4}F_{9/2}$ este 1.84 și diferă de panta ${}^{2}H_{9/2}$ (2.76) cu 0.92. Prin urmare, nivelul ${}^{2}H_{9/2}$ este populat în mare parte prin transferul de energie de la nivelul ${}^{4}F_{9/2}$. Am presupus că tranziția multifononică de pe nivelul ${}^{4}G_{11/2}$ ar putea avea o contribuție la popularea nivelului ${}^{2}H_{9/2}$, având în vedere că lărgimea benzii interzise dintre nivelurile ${}^{4}G_{11/2}$ și ${}^{2}H_{9/2}$ ale Er^{3+} este destul de mică (~1400 cm⁻¹).

Pompând în nivelul ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ cu $\lambda = 973$ nm (în absența Yb³⁺), atât absorbția din stare excitată (${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$) cât și transferul de energie prin CSTE ((${}^{4}I_{11/2}, {}^{4}I_{11/2}$) $\rightarrow ({}^{4}F_{7/2}, {}^{4}I_{15/2})$) contribuie la popularea nivelului ${}^{4}F_{7/2}$, iar prin tranziția rapidă multifononică contribuie la popularea nivelurilor emițătoare în verde (${}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2}$). În acest caz, nivelul ${}^{4}F_{9/2}$ este populat în mare parte de tranzițiile multifononice provenite de pe nivelul ${}^{4}S_{3/2}$.

Caracterizarea emisiei în sistemul CIE (x, y)

O culoare poate fi definită cu ajutorul a trei culori fundamentale în sistemul RGB (Red, Green, Blue). În acest sistem sunt alese trei culori fundamentale: roșu (700 nm), verde (546 nm) și albastru (435 nm). Orice culoare poate fi obținută ca o combinație din aceste trei culori. În sistemul CIE (Commission Internationale De L'Eclairage), orice culoare poate fi reprezentată în diagrama CIE prin două coodonate (x, y).

Pentru a determina coordonatele x, y ale culorii luminescenței prin conversie superioară, am utilizat spectrele de emisie corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatului de măsură și curbele de sensibilitate ale conurilor din retina ochiului uman.

$$X = \int_0^\infty I(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda$$
$$Y = \int_0^\infty I(\lambda)\overline{y}(\lambda)d\lambda$$
$$Z = \int_0^\infty I(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda$$

unde I(λ) este spectrul de luminescență corectat spectral, iar $\overline{x}, \overline{y}, \overline{z}$ sunt curbele standard de sensibilitate ale conurilor din retina ochiului uman, pentru roșu, verde și albastru.

Coordonatele din diagrama CIE se obțin:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

În Tabelul 5.1, sunt date coordonatele de cromaticitate x și y, compoziția și eficiența prin conversie superioară pentru CaSc₂O₄: Er³⁺(x %):Yb³⁺(y %), pentru puterea incidentă de 124 mW.

Concentrația de dopanți în CaSc ₂ O ₄	x	у	η_{cs} (%) (500 – 750nm)
$Er^{3+}(0.5\%)$	0.31028	0.680224	
$\mathrm{Er}^{3+}(0.5\%)\mathrm{Yb}^{3+}(2\%)$	0.409021	0.583524	
$Er^{3+}(0.5\%)Yb^{3+}(5\%)$	0.518627	0.47709	0.89
$\mathrm{Er}^{3+}(0.5\%)\mathrm{Yb}^{3+}(8\%)$	0.59802	0.400501	
$\mathrm{Er}^{3+}(0.5\%)\mathrm{Yb}^{3+}(10\%)$	0.624347	0.373037	
${\rm Er}^{3+}(1\%)$	0.323023	0.668037	
Er^{3+} (1%) Yb^{3+} (2%)	0.45397	0.540175	
$\mathrm{Er}^{3+}(1\%)\mathrm{Yb}^{3+}(5\%)$	0.511216	0.484354	0.94
$\mathrm{Er}^{3+}(1\%)\mathrm{Yb}^{3+}(8\%)$	0.531946	0.46357	
$Er^{3+}(1\%)Yb^{3+}(10\%)$	0.554108	0.441769	

Tabelul 5.1. Compoziția, coordonatele de cromaticitate x, y și eficiența conversiei superioare.[3]

În Figura 5.10, sunt poziționate coordonatele de cromaticitate (*x*, *y*) pe o diagramă cromatică CIE: (a) – CaSc₂O₄:Er³⁺(0.5%):Yb³⁺(y%) și (b) – CaSc₂O₄:Er³⁺(1%):Yb³⁺(y%).



Figura 5.10. *Diagrama CIE cu coordonatele de cromaticitate x, y marcate cu cerculețe pentru seturile:* (a) $- CaSc_2O_4:Er^{3+}(0.5 \%):Yb^{3+}(y \%)$ și (b) $- CaSc_2O_4:Er^{3+}(1 \%):Yb^{3+}(y \%)$ [2].

Crescând concentrația de Yb³⁺, raportul între intensitatea luminescenței roșii și cea a luminescenței verzi crește mai repede pentru seria de probe cu 0.5% Er^{3+} . În Figura 5.10 sunt date diagramele CIE, în care se observă modificarea culorii emisiei cu concentrația de Yb³⁺. Domeniul acoperit de seria CaSc₂O₄: Er(0.5%) este mai larg decât cel acoperit de seria cu 1% Er^{3+} .

Măsurarea timpilor de viață și dependența lor de concentrațiile de dopanți

Procesul de relaxare încrucișată al nivelurilor (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}), Er³⁺

Pentru excitație, s-a selectat lungimea de undă de 488 nm a oscilatorului parametric (OPO) (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2} a Er^{3+}$). Fasciculul de pompaj trebuie să fie neselectiv; OPO (lărgimea la semiînălțime ~ 3 nm) îndeplinește această condiție.

În Figura 5.11, sunt date cineticile luminescenței nivelurilor (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$), pentru diverse concentrații de erbiu în CaSc₂O₄. Nivelurile (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) sunt implicate în procesele de relaxare încrucișată ((${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$), ${}^{4}I_{15/2}$) \rightarrow (${}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}I_{13/2}$).

 $CaSc_2O_4:Er^{3+}$ este un sistem "multicentru" (Er^{3+} ocupă două poziții de Sc^{3+} și o poziție de Ca^{2+}). Pentru a măsura emisia tuturor centrilor luminescenți, atât condițiile de pompaj cât și cele de măsurare a luminescenței trebuie să fie neselective. Deoarece monocromatorul Horiba Jobin-Yvon este foarte selectiv, chiar cu fantele deschise la maximum, monocromatorul a fost poziționat în ordinul zero, iar selecția luminescenței a fost făcută cu o combinație de filtre optice (centrul transmisiei la 555 nm și lărgimea la semiînălțime 44 nm).



Figura 5.11. *Cinetica luminescenței nivelurilor* $({}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2})$ în CaSc₂O₄: Er pentru diverse concentrații de erbiu. Simboluri: experimentul; liniile gri continue: modelul Inokuti–Hirayama pentru interacția dipol–dipol [1].

Se observă (Figura 5.11) că cinetica luminescenței este afectată de procesele de relaxare încrucișată, chiar și pentru concentrația de 0.1%. La o concentrație mai mică de Er^{3+} (0.05%), cinetica nivelurilor (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) este exponentială, cu un timp de viață măsurat $\tau_{0} = 186.7 \,\mu s$. Timpul de viață efectiv poate fi definit ca aria de sub curba normalizată a cineticii luminescenței. Dependența de concentrație a timpilor de viață măsurați ai nivelurilor (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) Er^{3+} este utilizată pentru estimarea parametrului de transfer energie.

La concentrații mari de erbiu, cinetica luminescenței este neexponențială și poate fi descrisă cu ajutorul modelului Inokuti-Hirayama pentru interacția de tip dipol-dipol:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma \sqrt{t}\right) \text{ cu } \gamma = (4/3)\pi^{3/2} N_0 \sqrt{C_{DA}} ,$$

unde $\tau_0 = 186.7 \ \mu s$ este timpul de viață al ionilor de Er^{3+} izolați, N_0 este concentrația de acceptori (egală cu concentrația de erbiu) și C_{DA} este microparametrul de transfer de energie donor-acceptor.

La o concentrație foarte mică de Er^{3+} , eficiența cuantică pentru nivelurile (${}^{2}\text{H}_{11/2}$, ${}^{4}\text{S}_{3/2}$) este $\eta = 46 \%$ (în absența proceselor de relaxare încrucișată Er^{3+} - Er^{3+}). Această valoare scade rapid cu concentrația de erbiu, datorită valorii mari a microparametrului C_{DA} .

Efectele proceselor de relaxare încrucișată ce golesc nivelurile (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) nu sunt neglijabile la concentrația 0.5% a Er^{3+} . S-a estimat, cu ajutorul metodei Judd-Ofelt, timpul de viață radiativ al nivelurilor termalizate (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) $\tau = 409 \,\mu s$.

La concentrații mai mari de Er^{3+} , eficiența cuantică a nivelurilor (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) scade datorită proceselor de relaxare încrucișată. Păstrând concentrația de Er^{3+} constantă și crescând concentrația Yb³⁺, cinetica nivelurilor (${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) Er^{3+} devine mai rapidă datorită proceselor de transfer invers ((${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$) (Er^{3+}), ${}^{2}F_{7/2}$ (Yb³⁺)) \rightarrow (${}^{4}I_{13/2}$ (Er^{3+}), ${}^{2}F_{5/2}$ (Yb³⁺))).

Cinetica emisiei nivelului ⁴F_{9/2}

Au fost descrise condițiile experimentale pentru măsurarea cineticii luminescenței în verde. În condiții asemănătoare a fost măsurată cinetica nivelului ${}^{4}F_{9/2}$. A fost selectată lungimea de undă de pompaj de 640 nm a OPO și au fost folosite filtre optice pentru selectarea luminescenței roșii. Curba de transmisie a acestor filtre are maximumul la 659 nm.

Cinetica luminescenței nivelului ${}^{4}F_{9/2}$ al Er^{3+} (Figura 5.12), se modifică lent în funcție de concentrațiile de Er^{3+} și Yb³⁺. Pentru seria de CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb, timpii de viață scad de la 60 µs Yb³⁺(0%) la 47 µs Yb³⁺(10%), iar pentru seria CaSc₂O₄:Er(1%):Yb de la 53 µs la 47 µs.



Figura 5.13. *Timpul de viață efectiv al nivelului* ${}^{4}F_{9/2}$ în dependență de concentrația Yb³⁺. Simbolurile verzi: CaSc₂O₄:Er(0.5%):Yb și simbolurile roșii: CaSc₂O₄:Er(1%):Yb [2].

Cinetica emisiei nivelului ⁴I_{11/2}

În Figura 5.13, este dată cinetica nivelului ${}^{4}I_{11/2}$ al Er^{3+} ; aceasta a fost măsurată pe o probă de CaSc₂O₄:Er(0.1%) la $\lambda_{fl} = 975$ nm și pompând la lungimea de undă 791 nm (în nivelul ${}^{4}I_{9/2}$). Cinetica luminescenței este exponențială, cu un timp de viață de 2026 µs; nu s-a observat nici o porțiune ascendentă a cineticii, ceea ce se explică printr-un timp de viață foarte scurt al nivelului ${}^{4}I_{9/2}$. Eficiența cuantică a acestui nivel este $\eta=48\%$.



Figura 5.13. *Cinetica nivelului* ${}^{4}I_{11/2}$ în $CaSc_2O_4$: $Er^{3+}(0.1 \%)$, excitând la 791 nm (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$). *Simboluri: experiment; linia gri continuă: fit exponențial* [1].

Cinetica emisiei nivelului ⁴I_{13/2}

În Figura 5.14, este dată cinetica nivelului ${}^{4}I_{13/2}$ al Er^{3+} ; aceasta a fost măsurată pe o probă de CaSc₂O₄:Er(0.1%) la $\lambda_{fl} = 1529$ nm, pompând la lungimea de undă 791 nm (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$). Datorită condițiilor de pompaj se observă o zonă ascendentă.



Figura 5.4. Cinetica nivelului ${}^{4}I_{13/2}$ în CaSc₂O₄:Er³⁺(0.1 %) diluat în KBr, excitând la 791 nm (${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$). Simboluri: experiment; linia gri continuă: fit exponențial [1].

Un proces ce ar putea influența cinetica nivelului ${}^{4}I_{13/2}$, prin lungirea timpului său de viață măsurat, este reabsorbția luminescenței. Au fost folosite diverse metode pentru a elimina efectele de reabsorbție. În experimentele noastre, efectele acestui proces au fost reduse prin alegerea unei concentrații mici de Er^{3+} și diluarea probei cu KBr, într-o diluție cât mai mare, care permite încă o măsurare mai exactă a semnalului de luminescență. Timpul de viață măsurat pe proba nediluată de CaSc₂O₄:Er(0.1%) este 5450 µs, iar pe proba diluată cu KBr, timpul de viață măsurat s-a micșorat la 4720 µs.

Extincția luminescenței datorită transferului de energie la impuritățile întâmplătoare este un mecanism ce ar putea reduce eficiența cuantică a nivelului ${}^{4}I_{13/2}$. Prin alegerea unei concentrații mici de Er^{3+} , influența acestui mecanism este redusă; se micșorează atât transferul direct la impurități cât și migrarea excitației pe ionii de Er^{3+} , care ar putea amplifica acest proces.

Capitolul 6: Fosforii oxidici CaSc₂O₄ codopați cu Ho³⁺ și Yb³⁺

În acest capitol, au fost investigate probele de $CaSc_2O_4$ dopate cu Ho^{3+} și codopate cu Yb^{3+} , sintetizate prin metoda reacției în fază solidă. Principalul obiectiv a fost prepararea unui fosfor ce emite eficient în verde și evidențierea mecanismelor de transfer de energie implicate în conversie superioară în sistemul CaSc_2O_4:Ho^{3+}:Yb^{3+}.

Ho³⁺ este un dopant excelent pentru conversia superioară în domeniul vizibil, datorită structurii nivelurilor de energie 4*f*. Pompând la 973 nm cu o diodă laser, probele emit un verde intens (tranziția (${}^{5}F_{4}, {}^{5}S_{2}$) $\rightarrow {}^{5}I_{8}$) și roșu (tranziția ${}^{5}F_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$). Emisia în roșu este foarte slabă (nu poate fi distinsă cu ochiul liber). Spre deosebire de Er^{3+} , ionii Ho³⁺ nu permit emisie prin conversie superioară (excitând la 973 nm) în absența sensibilizatorului Yb³⁺. Unul dintre parametrii importanți pentru descrierea proprietăților de conversie superioară ale fosforului CaSc₂O₄:Ho³⁺:Yb³⁺ este eficiența cuantică a nivelurilor de energie (${}^{5}S_{2}, {}^{5}F_{4}$), responsabile pentru emisia în verde; estimarea acestui parametru necesită analiza Judd-Ofelt [3].

Rezultatele și discuțiile sunt descrise în același mod ca pentru sistemul $Er^{3+} - Yb^{3+}$ în $CaSc_2O_4[3, 4]$.

În Figura 6.1, am trasat diagrama cromatică a sistemului colorimetric standard CIE, poziționând coordonatele de cromaticitate pentru $CaSc_2O_4:Ho^{3+}(1\%):Yb^{3+}(y\%)$. Deși intensitatea celor două maxime, centrate la 550 și 660 nm crește cu concentrația de yterbiu, poziția lor este independentă de puterea de pompaj, menținând emisia de culoare verde-gălbui. Cerculețele din diagrama CIE indică saturarea culorii verzi, modificându-se poziția puțin cu creșterea concentrației de Yb³⁺. Domeniul acoperit de CaSc₂O₄ codopat cu erbiu și yterbiu este mult mai extins decât cel acoperit de seria cu holmiu, de unde rezultă ca probele dopate cu holmiu sunt mai "stabile" din punct de vedere cromatic decât cele dopate cu erbiu.



Figura 6.1. *Diagrama CIE cu coordonatele de cromaticitate x, y marcate cu cerculețe pentru* $CaSc_2O_4:Ho^{3+}(1\ \%):Yb^{3+}(y\%).$

Capitolul 7: Fosforii oxidici CaSc₂O₄ codopați cu Tm³⁺ și Yb³⁺

 Tm^{3+} este un candidat excelent pentru emisia de lumină albastră datorită structurii favorabile a nivelurilor de energie 4*f*. Sistemul Tm^{3+} - Yb³⁺ pompat în IR (~980 nm) emite în albastru, roșu și IR apropiat (800 nm). Fosforii dopați cu Tm^{3+} și Yb³⁺ prezintă linii de emisie într-un domeniu larg din spectrul optic, din ultraviolet până în infraroșul îndepărtat.

În acest capitol, au fost investigate în detaliu proprietățile spectroscopice ale probelor de CaSc₂O₄ dopate cu ioni de Tm³⁺ și Yb³⁺, sintetizate prin reacție în fază solidă. S-a urmărit înțelegerea mecanismelor de conversie superioară implicate și obținerea unei eficiențe cât mai mare a conversiei în albastru și infraroșu. Sistemul de ioni Yb³⁺ - Tm³⁺ este unul dintre cele mai eficiente pentru emisia în albastru (${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$, la ~ 480 nm) și în IR apropiat (~ 800 nm, ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$) la pompaj în IR. În acest sistem, ionii Yb³⁺ absorb eficient (la ~ 973 nm) radiația de pompaj și o transferă ionului emițator Tm³⁺.

Probele ceramice obținute sunt translucide și spectrul lor de absorbție (pe probe subțiri) poate fi măsurat. Spectrele de absorbție au fost utilizate pentru determinarea parametrilor Judd-Ofelt [5]. Pentru calibrarea spectrului de absorbție, s-au utilizat mai multe metode: (*i*) componenta de dipol magnetic a tranziției ${}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{H}_{5}$; (*ii*) timpul e viață al nivelului ${}^{1}\text{G}_{4}$; (*iii*) timpul de viață al nivelului ${}^{3}\text{F}_{4}$.

Pentru caracterizarea sistemului $CaSc_2O_4:Tm^{3+}:Yb^{3+}$ au fost efectuate, la temperatura camerei, măsurători ale spectrelor de emisie și absorbție, a cineticii emisiei nivelurilor metastabile precum și dependența intensității emisiei prin conversie superioară de puterea de pompaj. Din studiile proprietăților de luminescență în funcție de concentrația dopanților, s-a determinat valoarea maximă a eficienței emisiei prin conversie superioară, pentru proba $CaSc_2O_4:Tm(1\%):Yb(5\%)$. Diagrama CIE s-a folosit pentru a ilustra schimbarea culorii emisiei în vizibil în funcție de concentrațiile de Yb³⁺ și Tm³⁺.

Rezultatele și discutiile sunt descrise la fel ca pentru sistemul $Er^{3+} - Yb^{3+}$ în $CaSc_2O_4$.

În Figura 7.1, este dată diagrama CIE, cu modificarea culorii rezultate a emisiei cu concentrația de Yb³⁺. Domeniul în diagrama CIE, acoperit de seria CaSc₂O₄:Tm(0.3%):Yb (y%), este puțin mai larg decât cel acoperit de seria cu CaSc₂O₄:Ho(1%):Yb(y%), de unde rezultă ca probele dopate cu holmiu sunt mai "stabile" din punct de vedere al culorii emise decât cele dopate cu erbiu sau tuliu. Eficiența energetică η_{cs} a fost determinată ca raportul între energia emisă în albastru – roșu – infraroșu apropiat și energia absorbită în IR (la 973 nm).



Figura 7.1. Diagrama CIE cu coordonatele de cromaticitate x, y marcate cu cerculețe pentru $CaSc_2O_4$: $Tm^{3+}(0.3 \%)$: $Yb^{3+}(y \%)$.

Capitolul 8: Concluzii

În cadrul acestei teze de doctorat, s-a sintetizat și analizat în detaliu scandatul de calciu (CaSc₂O₄) dopat cu ioni de pământuri rare (Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Eu³⁺ și Yb³⁺). Accentul a fost pus pe evidențierea posibilităților acestui sistem ca fosfor cu conversie superioară eficient.

 $CaSc_2O_4$ cristalizează în structura $CaFe_2O_4$ și oferă trei poziții cristalografice pentru ionii trivalenți de pământuri rare: două poziții de scandiu (coordinație 6 oxigeni) și o poziție de calciu (coordinație 8 oxigeni). În toate aceste poziții simetria e scăzută (C_s).

Conform literaturii de specialitate, acest material este caracterizat de fononi de energie mică pentru un material oxidic (540 cm⁻¹), ceea ce face contribuția tranzițiilor multifononice mai redusă.

Probele ceramice de CaSc₂O₄ dopate cu ioni RE^{3+} au fost sintetizate cu succes, prin reacție în fază solidă, la 1500°C, în aer. Formarea compusului CaSc₂O₄ a fost confirmată cu ajutorul difractogramelor de raze X. Măsurătorile spectroscopice au pus în evidență proprietăți ce corespund cerințelor pentru un fosfor eficient cu emisie prin conversie superioară. În funcție de dopanții aleși, acest material emite prin conversie superioară în verde, albastru, roșu, sau infraroșu.

Principalele rezultate obținute în cadrul tezei sunt obținerea unor corpuri ceramice de fosfori oxidici eficienți și date științifice noi privind procesele de transfer de energie între ionii dopanți, accentul punându-se pe procesele de transfer de energie care duc la emisia prin conversie superioară. Ca activatori, ionii de Er^{3+} , Tm^{3+} și Ho³⁺ se caracterizează printr-o gamă largă de linii de emisie din ultraviolet până în infraroșu. Având emisie intensă în albastru, verde, roșu și infraroșu, acești fosfori sunt foarte atractivi pentru aplicații. Astfel, pentru pompaj cu radiația de 973 nm, CaSc₂O₄:Er:Yb emite prin conversie superioară în verde și în roșu, CaSc₂O₄:Ho:Yb emite aproape monocromatic în verde, iar CaSc₂O₄:Tm:Yb emite în albastru, roșu și infraroșu apropiat.

Pentru un material luminescent, eficiența cuantică a nivelurilor care participă la emisie (atât nivelurile emițătoare cât și cele intermediare) este un parametru esențial. Pentru calculul acestui parametru, a fost necesară cunoașterea timpilor de viață radiativi. Valoarea acestora a fost calculată aplicând metoda Judd-Ofelt adaptată la probele ceramice care, datorită structurii lor neomogene, împrăștie lumina transmisă. Întrucât lungimea drumului parcurs de razele de lumină în aceste materiale nu este cunoscută, am introdus în calcule *grosimea efectivă* a probei, o mărime necunoscută. Calibrarea spectrelor de absorbție, cu ajutorul cărora se calculează parametrii Judd-Ofelt, a necesitat informații suplimentare. Aceste informații au fost, fie timpul de viață al unui nivel de energie care, datorită benzii interzise largi dintre el și nivelul de energie inferior, se dezexcită aproape exclusiv radiativ (${}^{4}I_{13/2}$ (Er^{3+}), ${}^{5}I_{7}$ (Ho^{3+}) ${}^{1}G_{4}$, ${}^{3}F_{4}$ (Tm^{3+})), fie componenta de dipol magnetic al unei tranziții a cărei tărie este tabelată (componenta de dipol magnetic a tranziției ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ a Tm^{3+}).

Au fost obținute următoarele rezultate:

- ✓ Au fost determinați pentru prima dată parametrii JO pentru Er³⁺, Ho³⁺ şi Tm³⁺ în matricea gazdă CaSc₂O₄.
- ✓ Au fost calculate probabilitățile de tranziție de dipol electric, rapoartele de ramificare și timpii de viață radiativi ai nivelurilor Er^{3+} , Ho^{3+} și Tm^{3+} folosind parametrii JO.
- ✓ În absența relaxării încrucişate Er³⁺ Er³⁺, s-a obținut pentru prima dată eficiența cuantică a nivelurilor (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) ce emit în verde, ca fiind 46%, la concentrația 0.05% Er³⁺. Calibrarea spectrului de absorbție s-a făcut cu ajutorul timpului de viață al nivelului ⁴I_{13/2}.

- ✓ A fost calculată pentru prima dată eficiența cuantică a nivelurilor (⁵F₄, ⁵S₂) ce emit în verde, la concentrația 0.1% Ho³⁺ în CaSc₂O₄. Valoarea ei este 54%. (calibrare cu timpul de viață al nivelului ⁵I₇).
- ✓ S-a obținut pentru prima dată eficiența cuantică a nivelului ${}^{1}G_{4}$ ce emite în albastru, la concentrația 0.05% Tm³⁺ ca fiind 93%, iar pentru nivelul ${}^{3}F_{4}$, care emite în roșu, eficiența cuantică este 99%. Aceste valori variază puțin, în funcție de metoda de calibrare aleasă.

În ceea ce privește eficiența proceselor de conversie superioară, pentru pompaj la 973 nm:

- ✓ S-a măsurat eficiența emisiei prin conversie superioară pentru sistemul CaSc₂O₄:Er:Yb. Cea mai mare eficiență ($\eta_{cs} = 0.94\%$) a fost obținută pentru proba CaSc₂O₄:Er(1%):Yb(5%); măsurători ulterioare au dat o valoare de aproximativ $\eta_{cs} = 1.4\%$, superioară celei raportate pentru Y₂O₃:Er:Yb ($\eta_{cs} = 1\%$).
- ✓ S-a măsurat eficiența emisiei prin conversie superioară pentru sistemul CaSc₂O₄:Ho:Yb; cea mai mare valoare s-a obținut pentru proba CaSc₂O₄:Ho(1%):Yb(5%) η_{cs} =0.51%.
- ✓ S-a măsurat eficiența emisiei prin conversie superioară pentru sistemul CaSc₂O₄:Tm:Yb. Valoarea cea mai mare ($\eta_{cs} = 0.36\%$) s-a obținut pentru proba CaSc₂O₄:Tm(0.3%):Yb(5%).

Aceste noi rezultate arată că materialul oxidic CaSc₂O₄ dopat cu ioni de pământuri rare are proprietăți bune pentru emisia prin conversie superioară. Rezultatele obținute privind eficiența emisiei prin conversie superioară pentru CaSc₂O₄:Ho:Yb şi CaSc₂O₄:Tm:Yb nu au fost încă publicate.

Culoarea emisiei prin conversie superioară a fost evaluată cu ajutorul diagramelor CIE. Astfel, în sistemul CaSc₂O₄:Er:Yb, în funcție de concentrația de Yb³⁺, culoarea emisiei variază de la verde la roșu și culorile au un grad de saturație ridicat. În schimb, în cazul dopării cu Ho și Yb, culoarea luminii emise (verde, 550 nm), cu un grad de monocromaticitate ridicat, rămâne aproape neschimbată când concentrația yterbiului variază în limite largi. În vizibil, CaSc₂O₄:Tm:Yb emite majoritar în albastru (480 nm). Și în cazul lui, culoarea emisă nu se schimbă semnificativ cu variația concentrației de yterbiu.



Perspective pentru continuarea cercetării științifice

Această lucrare este dedicată prezentării rezultatelor originale obținute de către autorul tezei. Motivul principal a fost investigarea a noi materiale cu fluorescență puternică în vizibil și cu eficiența emisiei prin conversie superioară mare. Studiile au arătat că eficiența emisiei în CaSc₂O₄ dopat cu Er³⁺ și Yb³⁺ este $\eta_{cs} = 1.4\%$. Recent, activitatea grupului nostru s-a orientat către materialul oxidic BaGd₂ZnO₅ dopat cu erbiu [6] și yterbiu, a cărui eficiență de emisie prin conversie superioară depășește $\eta_{cs} = 4\%$. Acest material are fononi de energie mică (~360 cm⁻¹, conform literaturii), comparabili cu ai NaYF₄. Avem în vedere și investigarea altor materiale (materiale de volum și nanomateriale dopate cu ioni de lantanide).

Pentru materiale care prezintă mai mulți centri luminescenți (CaSc₂O₄, BaGd₂ZnO₅ și altele), se vor urmări:

- determinarea contribuției diverșilor centri la luminescența materialului
- investigarea proprietăților spectroscopice ale diverşilor centri şi corelarea acestor proprietăți cu structura materialului
- studiul proceselor ce influențează emisia de luminescență în aceste materiale (procese de absorbție, dezexcitare radiativă și neradiativă, transfer de energie)
- estimarea eficienței de emisie prin conversie superioară în aceste materiale

Se va urmări utilizarea acestor materiale în aplicații în diverse domenii (biologie, medicină, termometrie non-contact în procese industriale), în cadrul unor viitoare colaborări.

Bibliografie

- [1] S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma "Judd–Ofelt and energy-transfer analysis of Er³⁺ doped in CaSc₂O₄ ceramic samples," J. Lumin., 167, pp. 186-192, (2015).
- [2] **A. Stefan**, O Toma, S. Georgescu "Upconversion luminescence in $CaSc_2O_4$ doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ," J. Lumin., 180, pp. 376-383, (2016).
- [3] S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma, A. M. Voiculescu "Judd–Ofelt analysis of Ho³⁺ doped in ceramic CaSc₂O₄," J. Lumin., 162, pp. 174-179, (2015).
- [4] S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, R. Birjega "*Peculiarities of the Ho*³⁺ \rightarrow *Yb*³⁺ *energy transfer in CaSc*₂*O*₄:*Ho:Yb*," J. Lumin., 154, pp. 142-147, (2014).
- [5] S. Georgescu, A. Stefan, A.M. Voiculescu, O. Toma "Judd–Ofelt analysis of Tm³⁺ doped in CaSc₂O₄ ceramic samples," J. Lumin., 166, pp. 130-136, (2015).
- [6] **A. Stefan**, O Toma, S. Georgescu "Judd-Ofelt analysis of Eu³⁺ and Er³⁺ doped in ceramic BaGd₂ZnO₅," J. Lumin., 204, pp.261-268, (2018).

Rezultate 2012-2018

2018

- 1. **A. Stefan**, O. Toma, S. Georgescu "Judd-Ofelt analysis of Eu³⁺ and Er³⁺ doped in ceramic BaGd₂ZnO₅," J. Lumin., 204, pp.261-268, (2018).
- 2. S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma "Judd-Ofelt analysis of Er-doped CaSc₂O₄ revisited," J. Lumin., 199, pp. 488-491, (2018).

2017

- 3. O. Toma, A. Stefan, S. Georgescu "*Excited-state absorption in light-scattering, ceramic erbium-doped langatate,*" J. Lumin., 182, pp. 65-70, (2017).
- 4. L. Sirbu, L. Mihai, M. Danila, V. Schiopu, A. Matei, F. Comanescu, A. Baracu, A. Stefan, T. Dascalu, R. Muller "Integrating THz sensors/structures through electrowetting in dielectrics (EWOD) for security applications," Springer, Dordrecht, (2017).

2016

5. **A. Stefan**, O. Toma, S. Georgescu "Upconversion luminescence in CaSc₂O₄ doped with Er³⁺ and Yb³⁺," J. Lumin., 180, pp. 376-383, (2016).

2015

- 6. S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma "Judd–Ofelt analysis of Tm³⁺ doped in CaSc₂O₄ ceramic samples," J. Lumin., 166, pp. 130-136, (2015).
- 7. S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma "Judd–Ofelt and energy-transfer analysis of Er³⁺ doped in CaSc₂O₄ ceramic samples," J. Lumin., 167, pp. 186-192, (2015).
- 8. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma "Synthesis and characterization of La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ doped with holmium and ytterbium," Rom. J. Phys., 60, pp. 495-501, (2015).
- 9. S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma "Judd–Ofelt analysis of ceramic La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ doped with Er³⁺," J. Lumin., 162, pp. 168-173, (2015).
- 10. S. Georgescu, A. Stefan, O. Toma, A. M. Voiculescu "Judd–Ofelt analysis of Ho³⁺ doped in ceramic CaSc₂O₄," J. Lumin., 162, pp. 174-179, (2015).
- S. Georgescu, O. Toma, C. Matei, A. M. Voiculescu, A. Ştefan "Judd–Ofelt analysis of Tm³⁺ in La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ ceramic with granular structure," J. Lumin., 157, pp. 35-38, (2015).

2014

- 12. S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, R. Birjega "Peculiarities of the $Ho^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ energy transfer in $CaSc_2O_4$:Ho:Yb," J. Lumin., 154, pp. 142-147, (2014).
- 13. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, R. Birjega "Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ," J. Lumin., 154, pp. 74-79, (2014).
- S. Georgescu, A. M. Voiculescu, S. Nastase, A. Zanfir, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma "Luminescence of Eu-doped langasite nanopowders synthesized by a modified Pechini route," J. Lumin., 145, pp. 690-696, (2014).
- 15. L. Sirbu, R. Muller, M. Danila, V. Schiopu, A. Matei, A. Matei, F. Comanescu, A. Baracu, A. Stefan, T. Dascalu "*Materials for integrated of THz sensors in EWOD chips*," ICMCS, 46, pp. 102-105, (2014).

2013

- 16. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu "Infrared-excited red, green, violet and UV luminescence from langasite crystal doped with erbium and ytterbium," Rom. J. Phys., 58, pp. 136-142, (2013).
- 17. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. G. Stefan, O. Toma "Violet and nearultraviolet upconversion luminescence in La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ codoped with Er³⁺ and Yb³⁺," Physica B, 413, pp. 55-58, (2013).

2012

A. M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma "Upconversion luminescence of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped nanolangasite synthesized by a modified Pechini route," J. Sol-Gel Sci. Technol., 64, pp. 667-672, (2012).