

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

**PROCESE DE LUMINESCENȚĂ ÎN FOSFORI CU
CONVERSIE SUPERIOARĂ ÎN INFRAROȘU ȘI VIZIBIL**

TEZĂ DE DOCTORAT

Doctorand:

MATEI ELENA - CRISTINA

Conducător științific:

CS I, Dr. GEORGESCU VASILE - ȘERBAN

BUCUREȘTI

2015

Cuprins

INTRODUCERE.....	6
Capitolul I. CARACTERISTICILE MATERIALELOR STUDIATE.....	21
Capitolul II. INTERACȚII SPECIFICE ȘI PROPRIETĂȚILE IONILOR SELECTAȚI	25
Tranziții radiative	30
Modelul Judd-Ofelt.....	31
Tranziții neradiative	34
Ionul Eu^{3+}	35
Ionii Er^{3+} și Yb^{3+}	37
Ionii Tm^{3+} și Yb^{3+}	39
Ionii Ho^{3+} și Yb^{3+}	40
Capitolul III. METODE EXPERIMENTALE.....	44
III.1. METODE DE SINTEZĂ A FOSFORILOR.....	44
Metoda sol-gel.....	44
Metoda precursorilor polimerici (Pechini).....	47
Metoda reacției în fază solidă.....	49
Metoda de creștere Czochralski.....	51
III.2. METODE DE CARACTERIZARE.....	53
Tehnici de caracterizare structurală.....	53
Difracția de raze X (XRD).....	53
Analize FTIR.....	55
Tehnici de caracterizare prin spectroscopie optică.....	56
Spectre de luminescență.....	56
Spectre de absorbție.....	58
Spectre de reflectanță difuză.....	59
Cinetica nivelurilor metastabile.....	60
Capitolul IV. REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	62
Proprietățile spectroscopice ale monocristalelor langasit, langanit și langatat dopate cu Eu^{3+}	62

Nanocristale de langasit dopate cu Eu^{3+} obținute prin metoda Pechini modificată.....	64
Monocristalul de langanit dopat cu Eu^{3+}	77
Nanocristale de langanit dopate cu Eu^{3+} obținute prin metoda sol-gel.....	78
Monocristalul de langasit dopat cu Er^{3+} și codopat cu Yb^{3+}	84
Nanocristale de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (3%) obținute prin metoda Pechini modificată.....	89
Nanocristale de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (4%) obținute prin metoda Pechini modificată.....	97
Langatat ceramic dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} obținut prin reacție în fază solidă.....	99
Langatat ceramic dopat cu Tm obținut prin reacție în fază solidă.....	102
Langasit dopat cu Yb și Tm obținut prin metoda sol-gel Pechini.....	109
Langatat ceramic dopat cu Yb și Tm obținut prin reacție în fază solidă.....	112
Langatat ceramic dopat cu Yb și Ho obținut prin reacție în fază solidă.....	123
CONCLUZII.....	133
Lucrări proprii.....	136

Introducere

De la sfârșitul secolului XX există un adevărat interes pentru studiul diferitelor materiale dopate cu ioni de lantanide (pământuri rare – RE) cu aplicații în fonică [1-4].

Fenomenul de conversie superioară constă în emisia de radiație de către un sistem cuantic în urma unei tranziții având ca nivel inițial un nivel de energie mai înaltă decât energia fotonului de pompaj. Lungimea de undă de emisie nu este în mod necesar mai mică decât cea de pompaj, dar cazurile în care acest lucru se întâmplă sunt cele mai interesante din punct de vedere al aplicațiilor lor [5].

O mare parte a cercetării privind fenomenul de conversie superioară în domeniul IR-vis a fost axată în a găsi potențiale aplicații în câteva domenii de interes actual, precum laseri cu conversie superioară, display-uri și imagistică medicală [1-4, 6-9].

Mecanismele de conversie superioară predominante în aceste materiale sunt absorbția din stări excitate (ESA - Excited State Absorption) și conversia superioară prin transfer de energie (ETU - Energy Transfer Upconversion).

Rolul ionilor de pământuri rare dopați în materialul gazdă este de a produce emisie în domeniul vizibil (vis) atunci când se utilizează ca sursă de pompaj lumină în domeniul infraroșu apropiat (NIR).

În cadrul tezei se prezintă procese de luminescență în fosfori cu conversie superioară din familia langasitului dopați cu ioni de pământuri rare în infraroșu și vizibil, cu posibile aplicații în biologie și medicină.

Motivația:

Noutatea și originalitatea lucrării constau în obținerea de date noi privind procesele de luminescență prin conversie superioară în compuși din familia langasitului (langasit, langanin, langatat) dopați cu ioni de pământuri rare cu potențiale aplicații în biologie și medicină.

Necesitatea dezvoltării unor metode de diagnostic biomedical cu ajutorul markerilor care să crească sensibilitatea, viteza de lucru, ușurința de utilizare, să fie mai eficiente, mai puțin distructive și mai ieftine, este din ce în ce mai acută. Fosforii ce prezintă fenomenul de conversie

superioară îndeplinesc aceste condiții, de aceea în general studiile s-au îndreptat spre utilizarea acestora în practică.

Fosforii

Fosforii, materiale luminescente, sunt în general solide care convertesc de regulă un anumit tip de energie în radiație în domeniul vizibil (diferită de radiația termică).

Sunt în general compuși dintr-un material gazdă (în cazul nostru, sunt 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 cu tuburi fluorescente, fosforii convertesc radiația ultravioletă generată de o descărcare electrică în mercur sau xenon [10] în lumină vizibilă. În tuburile catodice fosforii emit lumină 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. 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 [10].

Fluorescența și fosforescența anumitor materiale anorganice sunt cunoscute din antichitate. Fluorescența este fenomenul de emisie a unui foton în urma dezexcitării unui atom sau a unei molecule de pe o stare energetică superioară pe una inferioară, de exemplu $S_1 \rightarrow S_0$. În fluorescență nu are loc schimbarea stării excitate din singlet în triplet, cum se întâmplă în fosforescență. Atomii sau moleculele pot fi excitați fie prin absorbție de unde electromagnetice de o anumită lungime de undă, fie prin ciocniri cu alte particule (de exemplu electroni). De obicei lungimea de undă a fotonului emis este mai mare, astfel având energie mai mică față de energia absorbită. Fluorescența diferă de fosforescență prin durata în care se emite lumină și, eventual, prin procesul prin care se produce dezexcitarea atomului (la fluorescență tranzițiile electronilor de pe un strat energetic superior pe unul inferior, astfel fenomenul luminos este mai îndelungat). Una din aplicațiile practice ale acestui fenomen fiind tuburile fluorescente (neon), ecranele

televizoarelor sau computerelor, sau în biochimie, medicină și mineralogie la identificarea unor minerale.

Primii fosfori sintetizați cunoscuți ca fosfori bolognezi (o substanță fosforescentă obținută prin tratamentul termic al sulfatului de bariu), au fost preparați de Vincenzo Casciarolo în Bologna în 1603 [11]. La începutul secolului XX, 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 [11]. General Electric a comercializat prima lampa fluorescentă în 1938. Înainte de anul 1938, tot iluminatul electric a fost produs prin incandescență (care produce mai multă căldură decât lumină) sau prin descărcări de gaze (care generează adesea radiații ultraviolete reducând randamentul luminos, sau utilizează gaze rare) [11].

Cercetările privind fosforii s-au concentrat pe mai multe direcții:

- *Fosfori pentru lămpile de fluorescență.*
- *Fosfori pentru afișaj cu plasmă.*
- *Fosfori pentru raze X.*
- *Fosfori pentru display-uri cu emisie de câmp.*
- *Fosfori pentru diode luminescente (LED) cu emisie în alb.*
- *Fosfori cu conversie superioară.*

Fosfori cu conversie superioară

Mecanismul de conversie superioară constă fie din absorbție secvențială pe nivelurile de energie ale aceluiași ion (absorbție din stare fundamentală urmată de absorbție din stări excitate), fie prin excitarea a doi centri diferiți urmată de transfer de energie [12-15].

O posibilă clasificare a proceselor de conversie superioară este cea propusă de Auzel [16]:

- Absorbții succesive de fotoni de către un singur sistem cuantic;
- Transferuri succesive de energie în cadrul unor perechi de sisteme cuantice;
- Procese cooperative, care constau în transferul simultan al energiei de la mai multe sisteme cuantice la un singur sistem; aceste procese sunt mult mai puțin eficiente decât celelalte categorii enumerate, deoarece au loc ca tranziții între niveluri de energie virtuale.

- Mecanisme de avalanșă de fotoni. Aceste mecanisme sunt de fapt compuse din procese de transfer de energie de tip relaxare încrucișată și absorbții din stări excitate, acestea din urmă fiind responsabile pentru conversia superioară.

Aceste materiale conțin un sensibilizator (de regulă Yb^{3+}) și un activator (Er^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+}). Există aplicații în domeniul laserilor, afișajelor, testelor imunologice, detecția vizuală a radiației de 1.3 – 1.5 μm utilizată în comunicații prin fibre optice. Un sistem deosebit de eficient este NaYF_4 dopat cu $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ pentru emisie în verde și dopat cu $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ pentru emisie în albastru [17]. Alte materiale studiate sunt Y_2O_3 : Yb, Er [18], YB_3 : Dy^{3+} , Er^{3+} , BaCl_2 : Dy^{3+} , Er^{3+} [19] etc.

Fosforii cu conversie superioară pot fi utilizați în imunoteste și teste ADN, unde trebuie să fie de dimensiune nano [20]. 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.

Necesitatea unor markeri biologici cu efecte negative reduse asupra țesuturilor biologice a dus la creșterea interesului pentru utilizarea unor particule fluorescente: puncte cuantice (quantum dots) și particule dielectrice cristaline (oxizi, fluoruri) dopate cu ioni de lantanide ($\text{Yb} + \text{Er}$ și $\text{Yb} + \text{Tm}$) [21]. Acești markeri (în afară de “quantum dots”) sunt pompați în infraroșu ($\sim 980 \text{ nm}$) cu emisie în vizibil (prin conversie superioară) și permit o sensibilitate ridicată a metodelor de analiză. Sistemele cu Yb - Er emit în verde ($^4\text{S}_{3/2} (^2\text{H}_{11/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) și în roșu ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), sistemele cu Yb - Tm emit UV ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), albastru ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$), roșu ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$) și IR apropiat, cea mai intensă emisie fiind în albastru, iar sistemele cu Yb – Ho emit în verde ($^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) și roșu ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$).

Pentru mecanismul de conversie superioară, materialul:

- ❖ absoarbe radiația în domeniul infraroșu (IR) și emite în UV, vizibil sau IR;
- ❖ absoarbe în vizibil și emite în vizibil;
- ❖ absoarbe în vizibil și emite în UV.

Deși particulele mari sunt mai ușor detectabile (fluorescența unei singure particule este intensă), mărimea lor și forma neregulată dau o frecvență relativ mare a legăturilor nespecifice, ceea ce reduce reproductibilitatea metodei de analiză. Din acest motiv, se urmărește utilizarea particulelor de dimensiuni nanometrice cât mai uniforme ca mărime [22, 23].

În mod schematic, procesele de transfer de energie între doi ioni pot fi prezentate ca în Figura 1. Primul ion care este excitat se numește sensibilizator (S) sau donor; ionul căruia îi este transferată energia și care emite fotoni se numește activator (A) sau acceptor. Ionul activator (A) care primește energia de la sensibilizatorul (S) este inițial în starea sa fundamentală. Relaxarea încrucișată este cazul special unde S este identic cu A. Săgețile duble simbolizează interacția coulombiană. Apar procese de transfer radiativ rezonant (Figura 1a), procese de transfer neradiativ rezonant (Figura 1b), procese de transfer neradiativ asistate de fononi (Figura 1c), procese de relaxare încrucișată între doi ioni identici (Figura 1.d) și procese cooperative (Figura 1e).

S și A pot fi ioni identici și transferul neradiativ poate da naștere la “self-quenching” prin relaxare încrucișată (Figura 1d). Când transferul de energie este radiativ (Figura 1a), fotonii sunt emiși de către ionii sensibilizatori (S) și sunt apoi absorbiți de către orice ioni activatori (A) la o distanță de un foton. Ca o consecință, astfel de transfer depinde de forma probei [16].

Mai mult decât atât, în funcție de gradul de suprapunere între spectrul de emisie al sensibilizatorului (S) și spectrul de absorbție al activatorului (A), spectrul de emisie al sensibilizatorului se va schimba cu concentrație activatorului. Deoarece fotonii sunt emiși oricum, timpul de viață al sensibilizatorului este independent de concentrația activatorului. Acestea sunt criteriile folosite pentru a face diferența între transferul radiativ și neradiativ rezonant de energie [16].

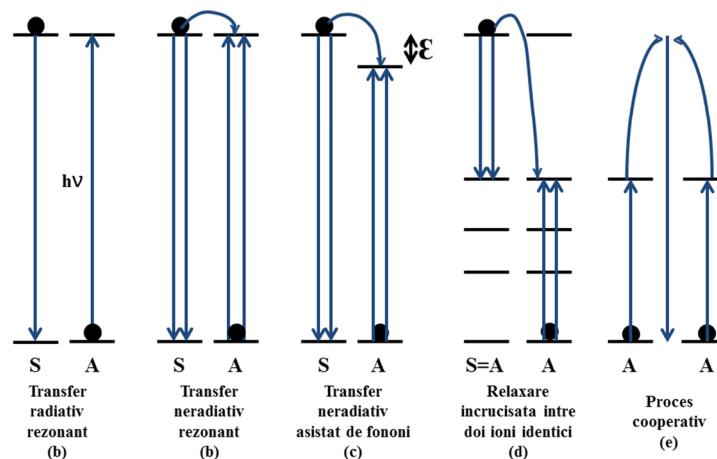


Fig. 1: Procese de transfer de energie între ioni [16]: (a) transferul radiativ rezonant; (b) transferul neradiativ rezonant; (c) transferul neradiativ asistat de fononi; (d) relaxare încrucișată între doi ioni identici; (e) proces cooperativ.

Studiul fenomenelor de conversie superioară are o istorie lungă: printre primele rezultate importante obținute în acest domeniu este lucrarea lui Förster din 1949 [24] privind procesele de transfer de energie, iar primul laser pompat prin conversie superioară a fost realizat în 1971 de către Johnson și Guggenheim [25] utilizând cristalul de $\text{BaY}_{1.2}\text{Yb}_{0.75}\text{Er}_{0.05}\text{F}_8$. Totuși, dezvoltarea tehnologică din această perioadă de timp a dus la necesitatea, pe de o parte, a înțelegerii mecanismelor ce stau la baza proceselor de conversie superioară, iar pe de altă parte, a caracterizării acestor fenomene în tot mai multe materiale.

Fenomenul de conversie superioară a fost foarte bine studiat, pentru lantanide și ionii metalici de tranziție dopați în solide, de la descoperirea de către Auzel a conversiei superioare în anii 1960. O trecere în revistă a unora dintre cele mai recente evoluții în spectroscopie a conversiei superioare este dată de Suyver și colaboratorii [26]. Revederi ale principiilor de conversie superioară au fost publicate de către Auzel [16, 27].

Cel mai bun candidat pentru conversia superioară s-a dovedit a fi ionul de Er^{3+} care prezintă multe rezonanțe energetice. Tranziția cea mai utilizată este $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (în verde, la cca. 550 nm). Introducerea unor concentrații mari de Er^{3+} (care ar avantaja absorbția radiației de pompaj) duce la extincția luminescenței nivelului $^4\text{S}_{3/2}$ datorită unor procese de relaxare încrucișată. Soluția este utilizarea unei concentrații mici de erbiu și codoparea cu concentrații mari de Yb^{3+} . Tranziția $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ a Yb^{3+} este rezonantă cu tranzițiile $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ și $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ ale Er^{3+} și, astfel, energia absorbită de Yb^{3+} (la ~ 980 nm) este transferată eficient Er^{3+} , pe nivelurile superioare, de unde are loc emisia în vizibil (de pe $^4\text{S}_{3/2}$ în verde, iar de pe $^4\text{F}_{9/2}$ în roșu).

Metode de caracterizare a conversiei superioare

Pentru îmbunătățirea performanțelor este necesară cunoașterea proceselor de conversie superioară ce contribuie la popularea nivelurilor de energie și caracterizarea acestor procese prin parametri accesibili experimental. Printre metodele cel mai frecvent folosite în acest scop sunt următoarele:

- Analiza curbelor de dezexcitare luminescentă.
- Metoda cronospectroscopică (se bazează pe analiza luminescenței donatorilor la pompaj modulată în intensitate).

- Studiul dependenței intensității luminescenței de intensitatea pompajului.
- Determinarea microparametrilor de transfer de energie folosind spectrele de emisie și absorbție ale ionilor participanți și din analiza curbelor de dezexcitare luminescentă.

Analiza curbelor de dezexcitare luminescentă

Metoda folosită cel mai frecvent pentru studiul proceselor de transfer de energie este analiza curbelor de dezexcitare luminescentă a donozilor [5]. Această metodă permite atât determinarea proceselor de transfer de energie ce participă la popularea nivelului emițător de luminescență, cât și caracterizarea acestor procese prin determinarea parametrilor lor microscopici și macroscopici. Metoda constă în înregistrarea dependenței de timp a luminescenței emise de un nivel de energie al donozului după excitarea acestuia cu un puls de pompaj (cel mai frecvent, pulsul folosit este fie unul de durată foarte scurtă în comparație cu timpii de viață ai nivelurilor ionilor implicați, fie unul de durată mult mai lungă decât aceștia, în timpul pulsului populațiile atingând starea staționară). Interpretarea acestei curbe se face folosind un model matematic al proceselor ce influențează populația nivelului respectiv, model ce permite calculul parametrilor caracteristici proceselor de transfer de energie prin fitarea curbei de dezexcitare [5]. Microparametrii se determină utilizând modele: Förster, Ynokutti-Hiraiyama, Yokota-Tanimoto [28, 29].

Metoda cronospectroscopică

Metoda cronospectroscopică se bazează pe analiza luminescenței donozilor în pompaj modulat în intensitate. Studiul răspunsului sistemului la semnalul constituit de pompaj permite determinarea unor parametri spectroscopici ai sistemului. Pompajul modulat în intensitate produce o fluorescență [30]. Defazajele care apar depind de timpii de viață ai nivelurilor de energie ale sistemului precum și de ratele altor procese ce au loc în mediul investigat [30]. Acești parametri spectroscopici pot fi deci determinați măsurând defazajul dintre fluorescența emisă și pompaj; folosind un model bazat pe ecuații de rată se pot obține valorile unor parametri spectroscopici ai sistemului [31, 32]. Un avantaj important al acestei metode este faptul că

permite separarea semnalelor de aceeași lungime de undă ce provin de pe niveluri inițiale diferite, cu timpi de viață diferiți [31-33].

Studiul dependenței intensității luminescenței de intensitatea pompajului

Studiul dependenței intensității luminescenței de intensitatea pompajului este o metodă calitativă larg folosită pentru evidențierea și identificarea proceselor de conversie superioară. Această metodă se bazează pe presupunerea ca ordinul n al procesului de conversie superioară, adică numărul n de fotoni necesar pentru a excita starea emițătoare, este indicat de panta intensității în funcție de puterea de pompaj în reprezentare dublu logaritmică [5]. De fapt, panta acestei dependențe nu poate rămâne constantă pentru orice putere de pompaj; ea scade cu creșterea puterii de pompaj, printr-un efect de saturație. Acest efect poate produce confuzii la estimarea numărului de fotoni ce participă într-un proces de conversie superioară.

Determinarea microparametrilor de transfer de energie folosind spectrele de emisie și absorbție ale ionilor participanți

Determinarea microparametrilor de transfer de energie folosind spectrele de emisie și absorbție ale ionilor participanți se bazează pe expresiile propuse de Dexter [34] pentru acești parametri. Folosirea acestei metode este restrânsă la procese de transfer de energie compuse din tranziții de absorbție și emisie ale căror spectre pot fi determinate experimental. Există situații în care măsurarea unuia sau a ambelor spectre ale tranzițiilor implicate prezintă erori de măsură considerabile sau este practic imposibilă (de exemplu, spectre de absorbție din stări excitate foarte slab populate). În aceste cazuri, se caută soluții pentru aproximarea integralelor de suprapunere folosind spectre simulate numeric [35].

Actualitatea temei:

La nivel internațional, studii privind procesele de emisie superioară se desfășoară în cadrul Universității din Turku (Finlanda), Leiden University Medical Center (Olanda), Tsinghua University Beijing (China), Universitatea Victoria (Canada) etc. Există o încercare de dezvoltare

a unui dispozitiv comercial, de către Compania Ora Sure Technologies Inc., care utilizează fosfori cu conversie superioară pentru analiza rapidă (~10 min.) a probelor de salivă pentru determinarea prezenței unor substanțe periculoase (droguri, alcool, somnifere) [36]. Deși majoritatea studiilor din literatură privind marcarea probelor biologice cu fosfori cu conversie superioară se bazează pe particule mari (sute de nanometri) obținute prin măcinarea mecanică a fosforilor comerciali, există și câteva studii privind utilizarea unor particule de dimensiuni nanometrice pentru aplicații care necesită o mobilitate mai mare, absorbția prin membrane sau eliminarea mai ușoară a markerilor în aplicații *in vivo*.

La nivel național, există experiență în sinteza și caracterizarea nanofosforilor prin difracție de raze X și spectroscopie optică în cadrul INFLPR, Laboratorul Electronica Cuantică a Solidului. Colectivul participant din cadrul INFLPR are o experiență îndelungată în spectroscopia pământurilor rare și în special în studiul proceselor de conversie superioară în cristale dopate cu ioni de pământuri rare. Au fost sintetizate pulberi nanocristaline oxidice (YAG, YVO₄, Y₂SiO₅) dopate cu diverse pământuri rare (Yb, Er, Eu, Tb) și s-au investigat efectele tratamentelor termice asupra mărimii, structurii cristaline și proprietăților spectroscopice ale acestor nanocristale. S-a obținut emisie în verde (~550 nm) pompată prin conversie superioară în nanocristale precum Yb:Er:YVO₄ și Yb:Er:Y₂SiO₅ dar și în alte tipuri de cristale.

Există preocupări privind sinteza fosforilor cu ioni de pământuri rare și la Institutul de Chimie “Raluca Rîpan” din Cluj unde s-au obținut fosfori cu excitare cu fascicule de electroni, radiație UV sau X, cu granule între zeci de nanometri și zeci de micrometri, dopanți fiind în special Tb și Eu [37; 38] însă preocupări privind conversia superioară există numai în cadrul Laboratorului Electronica Cuantică a Solidului din INFLPR, la colective din INCDFM [39, 40] și în cadrul grupului de cercetători de la Facultatea de Vest din Timișoara [41]

Prezentarea rezultatelor anterioare referitoare la compuşii aleași:

Compuşii familiei langasit (La₃Ga₅SiO₁₄- LGS, gallosilicat de lantan) au atras mult atenția, datorită unei combinații a proprietăților cum sunt cuplajul piezoelectric mare și pierderi acustice reduse [42].

Prima dată cristalul de langasit (LGS) a fost crescut în URSS, la începutul anilor 1980. Cristalele au rezultat dintr-o cercetare comună a Universității de Stat din Moscova (USM) și a Institutului de cristalografie al Academiei de Științe [43].

Cristalele din familia langasitului au fost inițial folosite ca medii active laser [44], dar în prezent principala lor aplicație se bazează pe caracteristicile piezoelectrice foarte bune [45]. În zilele noastre, langasitul tinde să înlocuiască cuarțul în aplicații ce necesită temperaturi ridicate [46, 47]. De asemenea, langasitul este folosit pentru Q-switch electro-optic [46,48] pentru senzori de gaz [49] și așa mai departe. Recent, s-a obținut autoacordarea Nd^{3+} în cristalele de langasit [50].

În afară de langasit, alți doi membrii din familia langasitului, langanitul ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ - LGN) și langatatul ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ - LGT) au demonstrat că au caracteristici superioare în unele aplicații [51].

Formularea obiectivelor principale ale lucrării:

Scopul lucrării constă în sinteza și caracterizarea structurală de compuși din familia langasitului dopați cu ioni de pământuri rare, determinarea eficienței emisiei în vizibil a acestor probe pentru pompaj în infraroșu și a dependenței ei de metoda de sinteză și de proprietățile structurale ale particulelor, analiza posibilității aplicării acestor fosfori pe probe biologice.

Metode de sinteză: metoda reacției în fază solidă, metoda sol-gel, metoda precursorilor polimerici (Pechini), metoda de creștere Czochralski.

Metode de caracterizare: tehnici de caracterizare structurală (difracție de raze X, analize FTIR) și tehnici de caracterizare prin spectroscopie optică (spectre de luminescență, spectre de reflectanță difuză / absorbție, cinetica nivelurilor metastabile).

Un alt obiectiv al acestei teze este determinarea eficienței fluorescenței acestor probe și a dependenței ei de metoda de sinteză și proprietățile structurale ale particulelor.

Identificarea nanocristalelor cu eficiența maximă a fluorescenței; găsirea condițiilor optime de sinteză și tratament termic pentru eficiența emisiei.

Elemente de noutate ale lucrării: căutarea unor sisteme noi (gază-dopați) cu emisie eficientă în vizibil; explicarea proprietăților de emisie pe baza caracteristicilor structurale ale materialului.

Metodologia cercetării științifice:

Metoda clasică de sinteză în fază solidă presupune temperaturi mai ridicate de sinterizare față de metodele neconvenționale (umede) 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, cum sunt metodele de tip sol-gel.

Pulberile nanocristaline pentru fosfori pot fi obținute prin diferite metode: sol-gel [50-61] vaporizare cu laser și condensare din fază gazoasă [61, 62], procesare în plasmă [63], sinteza mecano-chimică [64], sinteza prin combustie [65], precipitarea nanocristalelor [66, 67], hidrotermală (o revedere a metodelor de sinteză poate fi găsită în referința [68]). În această teză au fost folosite: metoda sol-gel, metoda precursorilor polimerici (Pechini), metoda reacției în fază solidă și metoda de creștere Czochralski.

Metode de caracterizare. Structura pulberilor poate fi investigată prin difracție de raze X, analize FTIR, spectroscopie optică (spectre de luminescență, spectre de reflectanță difuză, spectre de excitație, cinetica nivelurilor metastabile).

Teza este structurată astfel: În Capitolul 1 sunt prezentate aspecte privind structura cristalelor din familia langasitului. În Capitolul 2 sunt prezentate principalele interacții care au loc în ionii de pământuri rare. Capitolul 3 prezintă metodele experimentale utilizate în cadrul tezei (metodele de obținere și metodele de caracterizare). 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 proiectului de cercetare IDEI 82/06.10.2011: Procese de conversie superioară infraroșu-infraroșu și infraroșu-ultraviolet în fosfori dopați cu ioni de pământuri rare.

În primul rând îi mulțumesc domnului **Dr. CSI Vasile-Serban GEORGESCU** pentru îndrumarea pe parcursul realizării tezei, pentru încrederea, răbdarea, înțelegerea și sprijinul acordat în realizarea acestei lucrări.

Mulțumesc comisiei de doctorat: **Dr. CSI Traian DASCALU, Prof. Dr. Eugen OSIAC, Dr. CSI Mihai SECU** pentru că au acceptat să facă parte din comisia de susținere publică a acestei teze, pentru timpul acordat și recomandările și sugestiile extrem de utile.

Mulțumesc echipei cu care am lucrat, colegi de laborator care m-au ajutat la obținerea probelor și caracterizarea lor prin spectroscopie optică (**Dr. CSI Vasile - Șerban GEORGESCU, Dr. Silviu NASTASE, Dr. Ana - Maria VOICULESCU, Dr. Octavian TOMA, Dr. Lucian GHEORGHE**).

Mulțumesc colegilor care au avut amabilitatea să pregătească lecții folositoare în cadrul laboratorului, lecții utile de asemenea în realizarea tezei: **Dr. CSI Aurelia LUPEI, Dr. CSI Traian DASCALU și Dr. CSI Vasile - Șerban GEORGESCU**.

Mulțumesc profesorilor din cadrul Școlii Doctorale pentru îmbunătățirea cunoștințelor teoretice privind Fizica Solidului.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei care m-a încurajat și susținut pe parcursul realizării acestei teze de doctorat.

Bibliografie

1. A. J. Silversmith, W. Lenth, and R. M. Macfarlane, Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 1977.
2. G. S. Maciel, C. B. de Araujo, Y. Messaddeq, and M. A. Aegerter, Phys.Rev. B **55** (1997) 6335.
3. T. Hebert, R. Wannemacher, W. Lenth, and R. M. Macfarlane, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1727.
4. E. Dowing, L. Hesselink, J. Ralston, and R. Macfarlane, Science **273** (1996) 1185.
5. O. Toma, Teză de doctorat “*Procese de conversie superioară în solide dopate cu ioni de pământuri rare*”, (2007), http://ecs.inflpr.ro/publications/PhD_OToma.pdf.
6. R. Kapoor, C. S. Friend, A. Biswas, and P. N. Prasad, Opt. Lett. **25** (2000) 338.
7. A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 1909.
8. J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. Boyer, S. A. Christopher, and M. Bettinelli, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 1181.
9. A. Newport, G. R. Fern, T. Ireland, R. Withnall, J. Silver, and A. Vecht, J. Mater. Chem. **11** (2001) 1447.

10. A. M. Voiculescu, Teză de doctorat „*Proprietățile spectroscopice ale fosforilor oxidici dopați cu ioni de pământuri rare*“, (2010), http://ecs.inflpr.ro/publications/PhD_AnaMaria_Voiculescu.pdf.
11. M. H.V. Werts, Science Progress **88** (2005) 101.
12. K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Lüthi, Chem. Mat. **16** (2004) 1244.
13. T. Hirai, T. Orikoshi, J. Colloid and Interface Sci. **269** (2004) 103.
14. T. Hirai, T. Orikoshi, I Komasaawa, Chem. Mat. **14** (2002) 3576.
15. Yuhu Wang, J. Appl. Phys. **74** (2) (1993) 1272.
16. F. Auzel, Chem. Rev. **104** (2004) 139
17. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, J. Mater. Chem. **9** (1999) 3069.
18. K. Kuningas, T. Rantanen, U. Karhunen, T. Lovgren, and T. Soukka, Anal. Chem. **77** (2005) 2826.
19. K. van de Rijke, H. Zijlmans, S. V. Li, T. A. K. Raap, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, Nature Biotech. **19** (2001) 273.
20. S. Heer, K. Kompe, H. U. Gudel, M. Haase, Adv. Mat. **16** (2004) 2102.
21. M. Zuiderwijk, H. J. Tanke, R. S. Niedbala, and P. Corstjens, Clin. Biochem. **36** (2003) 401.
22. T. Ukonaho, T. Rantanen, L. Jamsen, K. Kuningas, H. Pakkila, T. Lovgren, T. Soukka, Analytica Chimica Acta **596** (2007) 106.
23. K. Kuningas, T. Rantanen, T. Lovgren, T. Soukka, Analytica Chimica Acta **543** (2005) 130.
24. T. Förster, Z. Naturforschung, **4a** (1949) 321.
25. L. F. Johnson, H. J. Guggenheim, Appl. Phys. Lett., **19** (1971) 44.
26. J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, Opt. Mater., **27** (2005) 1111.
27. F. Wang, X. Liu, Chem. Soc. Rev. **38** (2009) 976.
28. M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys. **43** (1965) 1978.
29. M. Yokota, O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **22** (1967) 779.
30. H. Engstrom, L. F. Mollenauer, Phys. Rev. B, **7** (1973) 1616.
31. A. Lupei, H. Totia, Rev. Roum. Phys., **26** (1981) 161.

32. I. Vasilief, S. Guy, B. Jacquier, H. Haquin, G. Fonteneau, J. L. Adam, M. Couchaud, L. Fulbert, B. B. M. Rabarot, Y. Gao, C. Duverger, *Opt. Mat.*, **24** (2003) 77.
33. S. Georgescu, H. Totia, F. Domsa, V. Lupei, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12** (1979) 473.
34. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 836.
35. S. Georgescu, O. Toma, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2** (2005) 280.
36. D. Malamud, H. H. Bau, S. Niedbala, P.L.A.M. Corstjens, “*Point Detection of Pathogens in Oral Samples*”, University of Pennsylvania Scholarly Commons (2005).
37. E.J. Popovici, L. Muresan, A. Hristea-Simoc, E. Indrea, M. Vasilescu, M. Nazarov, D. Young Jeon, *Optical Materials* **27** (2004) 559.
38. L.E. Muresan, E.J. Popovici, I. Perhaita, E. Indrea, T.D. Silipas, *Materials Science and Engineering B* **178** (2013) 248.
39. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, C.E. Secu, R.F. Negrea, M. Secu, *Journal of Luminescence*, **143** (2013) 150.
40. C.E. Secu, C. Bartha, S. Polosan, M. Secu, *Journal of Luminescence* **146** (2014) 539.
41. G. Buse, E. Preda, M. Stef, I. Nicoara, *Physica Scripta* **83** (2011) 025604.
42. www.newpiezo.com.
43. <http://newpiezo.com/langasite.html>.
44. A. Kaminskii, I. M. Silvestrova, S. E. Sarkisov, G. A. Denisenko, *Phys. Stat. Solid A* **80** (1983) 607.
45. J. Détaint, J. Schwartzel, A. Zarka, B. Capelle, J. P. Denis, E. Phillipot, *Proc. IEEE Internat. Frequency Control Symposium*, (1994) 58.
46. R. C. Smythe, R. C. Helmbold, G. E. Hague, K. A. Snow, *IEEE Trans. UFFC* **47** (2000) 355.
47. H. Fritze, H. Seh, H. L. Tuller, G. Borchardt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 1473.
48. H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, *J. Cryst. Growth*, **254** (2003) 360.
49. H. Seh, H. L. Tuller, H. Fritze, *Sensor Actuat. B*, **93** (2003) 169.
50. I. Aramburu, I. Iparraguirre, M. A. Illarramendi, J. Azkargorta, J. Fernandez, R. Balda, *Opt. Mat.*, **27** (2005) 1692.
51. B. Chai, H. Qiu, Y. Y. Ji, J. L. Lefaucheur, *Proc. IEEE Internat. Frequency Control Symposium*, (1999) 821.

52. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 3069.
53. Z. Sun, D. Yuan, X. Duan, X. Wei, H. Sun, C. Luan, Z. Wang, X. Shi, D. Xu, M. Lv, *J. Crystal Growth*, **260** (2004) 171.
54. D. Boyer, Geneviève Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, *Opt. Mat.*, **26** (2004) 101.
55. S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang, M.Z. Su, *J. Alloys Compnd.*, **72** (1998) 275.
56. R. S. Hay, *J. Mater. Res.*, (1966) 578.
57. X. Han, G. Cao, T. Pratum, D. T. Schwartz, B. Lutz, *J. Mat. Sci.*, **36** (2001) 985.
58. C.H. Lu, H.C. Hong, R. Jagannathan, *J. Mat. Sci. Lett.*, **21** (2002) 1489.
59. J. Zhang, J. Ning, X. Liu, Y. Pan, L. Huang, *Mat. Res. Bull.*, **38** (2003) 1249.
60. I. Mulioliene, S. Mathur, D. Jasaitis, H. Shen, V. Sivakov, R. Rapalaviciute, A. Beganskiene, A.Kareiva, *Opt. Mat.*, **22** (2003) 241.
61. P. A. Tanner, Po-Tak Law, L. Fu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **199** (2003) 403.
62. 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, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 2556.
63. A. Konrad, T. Fries, A. Gahn, F. Kummer, U. Herr, R. Tidecks, Samwer, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 3129.
64. G. Vogt, *Proc. Electrochem. Soc.* **5** (1988) 572.
65. T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, *Physica B* **239** (1997) 378.
66. L. E. Shea, J. McKittrick, O.A. Lopez, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 12.
67. Y. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3268.
68. F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **38** (2009) 976.

Capitolul I. CARACTERISTICILE MATERIALELOR STUDIAȚE

Structura cristalelor din familia gallosilicatulului de lantan ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) - langasitului

Langasitul ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ - LGS), langanitul ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ - LGN) și langatatul ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ - LGT) sunt cristale parțial dezordonate, adică una din pozițiile cristalografice este ocupată de doi ioni diferiți. Acest lucru duce la lărgirea neomogenă a liniilor de absorbție și luminescență, care mai întâi a fost considerat un avantaj pentru emisia laser: benzile de absorbție mai largi duc la o eficiență mai mare a pompajului, în timp ce benzile de emisie mai largi înseamnă acordabilitate. A fost obținută emisia la $1.064 \mu\text{m}$ în cristale de tip langatat dopate cu Nd [I-1].

Cristalele din familia langasitului (LGS, LGT și LGN) cristalizează în grupul spațial P321, clasa de simetrie 32 și sunt isostructurale cu gallogermanatul de calciu trigonal ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$) [I-2]. Formula generală este $A_3BC_3D_2O_{14}$, unde A reprezintă pozițiile dodecaedrice (cub Thomson distorsionat), B – pozițiile octaedrice și C, D – pozițiile tetraedrice. Ionii de La^{3+} ocupă poziția A cu simetria locală C_2 [I-3].

Spre deosebire de LGS, unde Ga^{3+} și Si^{4+} împart cu probabilitate egală poziția tetraedrală D , în LGT (sau LGN) pozițiile octaedrice B (simetrie D_3) sunt ocupate (tot cu probabilitate egală) de doi ioni diferiți, Ga^{3+} și Ta^{5+} (Nb^{5+}). Această ocupare a pozițiilor tetraedrice de către 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. Pozițiile rămase (C, D cu simetrii C_2 și C_3) sunt ocupate de Ga^{3+} [I-3].

Existența unei vecinătăți dezordonate (pozițiile tetraedrice D – pentru LGS și pozițiile octaedrice pentru LGT și LGN) în apropierea poziției de lantan, poziție care poate fi ocupată de ionii de pământuri rare trivalenți, ar putea duce la despicarea liniilor de absorbție și luminescență, dacă configurațiile formate de ionii Ga^{3+} și Si^{4+} sunt “simțite” suficient de diferit de ionul de pământ rar.

De altfel, există o diferență mai mare de valență între Nb^{5+} (sau Ta^{5+}) și Ga^{3+} decât între Si^{4+} și Ga^{3+} [I-4, I-5].

În Figurile I.1, I.2 și I.3 sunt reprezentate structurile cristalelor de langanitul, langasitul și langatatul. La (a) sunt reprezentate doar celulele elementare, iar la (b) este reprezentată rețeaua spațială tridimensională pentru fiecare cristal în parte. Valorile parametrilor celulei elementare

sunt: pentru langanit: $a=b=8.2283(4) \text{ \AA}$, $c=5.1268(3) \text{ \AA}$ [I-6]; pentru langasit: $a=b=8.1746(6) \text{ \AA}$, $c=5.1022(4) \text{ \AA}$ [I-7]; pentru langatit: $a=b=8.2317(3) \text{ \AA}$, $c=5.1254(2)2 \text{ \AA}$ [I-8].

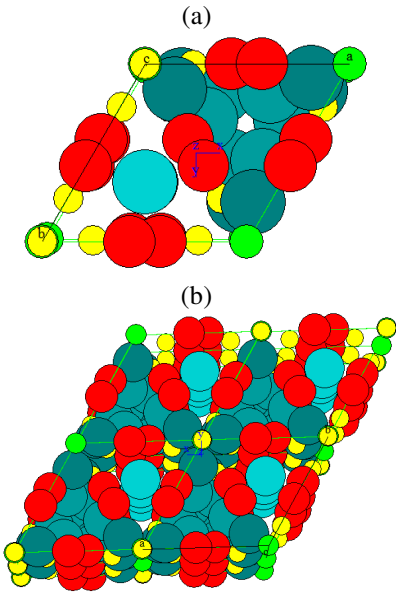


Fig. I.1: Structura LGN – La^{3+} - roșu, Ga^{3+} - galben, Nb^{5+} - verde, O^{2-} - albastru [I-6]

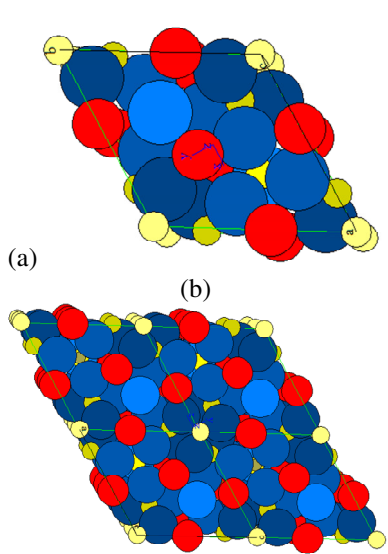


Fig. I.2: Structura LGS - La^{3+} - roșu, Ga^{3+} - galben, Si^{5+} - mov, O^{2-} - albastru; Ga și Si ocupă cu probabilități egale aceeași poziție [I-7]

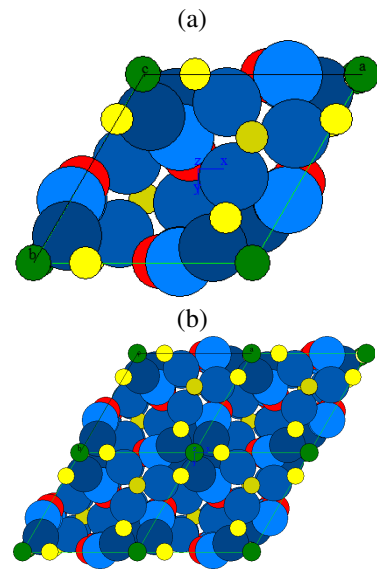


Fig. I.3: Structura LGT - La^{3+} - roșu, Ga^{3+} - galben, Ta^{5+} - verde, O^{2-} - albastru [I-8]

În Figurile I.4 și I.5 sunt arătate pozițiile dodecaedrice (cub Thomson distorsionat) în celula elementară pentru cristalul de langasit. În centru cu roșu se află ionul de La^{3+} . În jurul său se află ionii de oxygen.

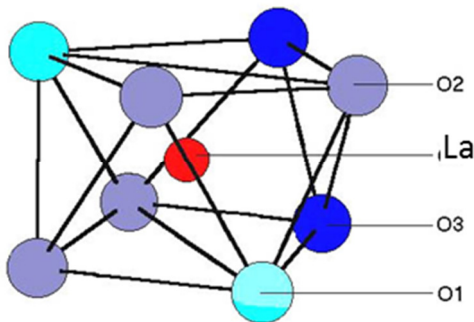


Fig. I.4: Cubul Thomson în LGS

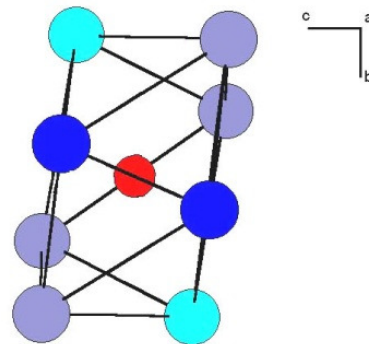


Fig. I.5: Cubul Thomson în LGS – axa de ordinul 2 este perpendiculară pe figură

În Figura I.6 este arată poziția octaedrică în rețeaua de langasit: cu galben avem ionul de Ga^{3+} , iar în jurul său, cu albastru, ionii de oxigen.

În Figurile I.7 și I.8 sunt arătate pozițiile tetraedrice C și D în cristalul de langasit.

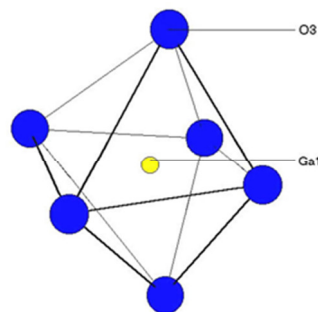


Fig.I.6: Poziția octaedrică în LGS

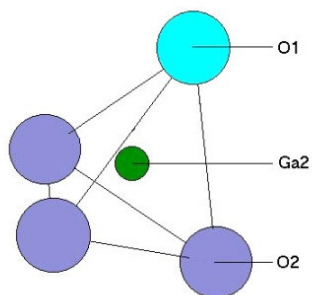


Fig.I.7: Poziția tetraedrică C în LGS

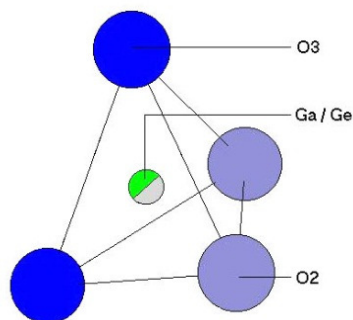


Fig.I.8: Poziția tetraedrică D în LGS

Ionii de pământuri rare substituie La^{3+} în pozițiile dodecaedrice A. Simetria vecinătății este C_2 , o axă de ordinul 2, care este axa x a cristalului.

Referințe:

- I-1. H. K. Kong, J. Y. Wang, H. J. Zhang, J. H. Liu, Y. T. Lin, X. F. Cheng, X. B. Hu, X. G. Xu, Z. S. Shao, M. H. Jiang, J. Cryst. Growth, **263** (2004) 344.
- I-2. B. V. Mill, A. V. Butashin, G. G. Kodzhabagian, E. L. Belokoneva, N. V. Belov, Doklady Akademii Nauk SSSR, **264** (1982) 1385.
- I-3. V. N. Molchanov, B. A. Maksimov, A. F. Kondakov, T. S. Chernaya, Yu. V. Pisarevsky, V. I. Simonov, JETP Lett., **74** (2001) 222.
- I-4. S. Georgescu, O. Toma, A. M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, Optical Materials, **30** (2008) 1007.
- I-5. S. Georgescu, O. Toma, A. M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A. S. Stefan, J. Lumin., **128** (2008) 741.

- I-6. G. M. Kuz'micheva, I. A. Kaurova, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, A. Cousson, O. Zaharko, *Crystallography Reports* **55** (2010) 1067.
- I-7. B. A. Maksimov, V. N. Molchanov, B. V. Mill, E. L. Belokoneva, M. Kh. Rabadanov, A. A. Pugacheva, Yu. V. Pisarevskii, V. I. Simonov, *Crystallography Reports*, **50** (2005) 751.
- I-8. G. M. Kuz'micheva, O. Zaharko, E. A. Tyunina, V. B. Rybakov, I. A. Kaurova, E. N. Domoroshchina, A. B. Dubovsky, *Crystallography Reports*, **54** (2009) 279.

Capitolul II. INTERACȚII SPECIFICE ȘI PROPRIETĂȚILE IONILOR SELECTAȚI

În acest capitol sunt prezentate principalele interacții care au loc în ionii de pământuri rare.

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 coulombiană între electroni și interacția spin-orbită, ecuația Schrödinger nu poate fi rezolvată direct, analitic sau numeric. De aceea teoria matematică a spectrelor atomilor și ionilor multielectronici se bazează pe metode aproximative. Datorită ecranării electronilor 4f [II-1] interacția cu câmpul cristalin este slabă, câmpul cristalin putând fi tratat ca o perturbație asupra stărilor de ion liber.

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. Grupa lantanidelor, care sunt asociate cu umplerea păturii 4f, începe cu elementul Ceriu ($Z=58$) și se încheie cu elementul Lutetiu ($X=71$), în timp ce actinidele, care sunt asociate cu umplerea păturii 5f încep cu Toriu ($Z=90$) și se termină cu elementul Lawrențiu ($Z=103$).

Ionii trivalenți de pământuri rare (RE), din seria lantanidelor, sunt cel 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. Electronii cei mai îndepărtați de nucleu ai ionilor de pământuri rare care formează pături complete sunt $5s^2$ și $5p^6$, pături caracteristice gazului rar Xe (configurație electronică: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) [II-2]. Aceste pături ($5s^2 5p^6$) sunt inactive din punct de vedere optic. Următoarea pătură parțial ocupată este $4f^n$, patură ce se completează succesiv prin trecerea de la un element la altul și este poziționată în interiorul păturii ($5s^2 5p^6$). Astfel, ionii de Ce^{3+} și Lu^{3+} care au un singur electron, respectiv 14 electroni, în pătura 4f au configurațiile electronice $4f^1 5s^2 5p^6$ ($[Xe] 4f^1$), respectiv $4f^{14} 5s^2 5p^6$ ($[Xe] 4f^{14}$).

Electronii păturii 4f sunt foarte puțin perturbați de sarcinile liganzilor ce-i înconjoară. Pe de altă parte, o pătură electronică într-un solid este mai mult de natură “atomică” cu cât ea este situată mai jos în banda de valență. Experimente de fotoemisie au arătat că în compușii care

conțin pământuri rare, nivelele 4f sunt situate cu cel puțin 5eV în banda de valență; iar nivelele au o natură atomică [II-3]. Pentru pământurile rare mediul cristalului are o doar o mică influență asupra nivelurilor de energie la nivel atomic și o influență mai mare asupra solidului în sine [II-3].

Electronii situați pe pătura 4f sunt principalii electroni responsabili de proprietățile optice și magnetice ale ionilor de pământuri rare. Păturile electronice 4f sunt înconjurate de câmpul electric al păturilor complete $5s^2 5p^6$, fapt care explică de ce spectrul ionilor de pământuri rare este de natură “atomică”, iar electronii păturii 4f sunt puțin perturbați de sarcinile liganzilor ce-i înconjoară. În cazul ionilor de pământuri rare dopați în cristale, mediul cristalin are o slabă influență asupra nivelurilor de energie la nivel atomic, electronii 4f fiind puțin sensibili la acțiunea câmpului cristalin în comparație cu acțiunea cuplajului spin - orbită.

Pentru determinarea nivelurilor de energie ale ionilor liberi de pământuri rare trebuie determinat Hamiltonianul sistemului și rezolvată ecuația Schrödinger [II-4]. Putem descrie nivelele energetice ale pământurilor rare folosind modelul unui singur electron.

În general, operatorul Hamiltonian cuprinzând principalele interacții care determină nivelele energetice 4f pentru un ion liber se poate scrie:

$$H = \frac{-\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} - \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i * l_i) \quad (\text{II-1})$$

unde: m - masa electronului;

N - numărul total de electroni din pătura incompletă ($N=1, \dots, 14$);

e - sarcina electronului;

r_i - coordonata radială pentru electronul i ;

r_{ij} - poziția relativă a electronului i față de electronul j ;

s_i - momentul de spin pentru electronul i ;

l_i - momentul orbital pentru electronul i ;

ξ - constanta interacției spin- orbită.

Primul termen din Hamiltonian reprezintă energia cinetică a electronilor 4f, iar al doilea termen reprezintă interacția Coulomb cu nucleul. Primii doi termeni ai Hamiltonianului sunt sferic simetrici și îi putem neglija, deplasând nivelele ca un tot. Următorii doi termeni, care reprezintă interacția Coulombiană a electronilor 4f (H_c) și interacția spin - orbită (H_{so}), sunt responsabili pentru structura nivelurilor energetice.

Corecțiile ce cuprind interacțiile: spin - spin, orbită - orbită și hiperfine pot fi neglijate atâta timp cât influența lor este foarte mică în comparație cu interacția cu câmpul cristalin.

Ecuția Schrödinger se rezolvă în aproximația câmpului central (aproximația câmpului central presupune că fiecare electron se mișcă independent într-un potențial de forma $V(r_i)/e$); Hamiltonianul pentru N electroni se scrie:

$$H_0 = \sum \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{r_i}}{2m_e} + V(r_i) \right) \quad (\text{II-2})$$

unde $(\hbar^2 \Delta_{r_i} / 2m_e)$ este energia cinetică, iar $V(r_i)$ este potențialul electronului i situat la distanța r_i față de nucleu. Diferența $H-H_0=V$ poate fi tratată ca un potențial de perturbație.

Ecuția Schrödinger este:

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (\text{II-3})$$

Soluția Ψ_0 a ecuației independentă de timp, cu valoarea proprie a energiei E_0 este produsul valorilor proprii ale funcțiilor de undă unielectronice $|n_i l_i m_l m_s\rangle$

$$\Psi_0 = \prod |n_i l_i m_l m_s\rangle \quad (\text{II-4})$$

unde n_i este numărul cuantic principal, l_i este momentul orbital pentru al- i -lea electron.

Valorile proprii ale energiei depind numai de n_i și l_i . În acest model stările sunt degenerate după m_l și m_s ; deci numerele cuantice relevante sunt cuprinse în lista:

$$(n_1 l_1)(n_2 l_2) \dots (n_N l_N) \quad (\text{II-5})$$

Acest șir specifică configurația electronică. Conform principiului de excluziune al lui Pauli, funcția de undă totală Ψ_0 trebuie să fie complet anti-simetrică, dat fiind faptul că doi electroni nu pot fi în aceeași stare. Acest lucru poate fi realizat construind funcția de undă totală sub formă de determinant Slater.

Influența interacției electron-electron cauzează despicări ale configurației $4f^n$ în termeni LS, în care $L = |\vec{L}|$ este momentul orbital unghiular total, cu $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$, iar $S = |\vec{S}|$ este momentul total de spin cu $S = \sum s_i$. Funcția totală de undă este descrisă de numerele cuantice: L , S , M_L , și M_S . Despicarea este de ordinul 10^4cm^{-1} . Aceste calcule determină despicarea nivelului $4f^n$ în termeni ^{2S+1}L .

Interacția Coulombiană și interacția spin-orbită sunt responsabile pentru structura nivelurilor energetice a electronilor $4f$ (cuplajul electronilor determină despicările nivelurilor de energie). În teoria atomică există două cazuri pentru mărimea relativă a acestor două interacții:

a) $H_{ee} \gg H_{so}$ – avem cuplajul Russel- Saunders, unde interacția spin-orbită este doar o perturbație mică a structurii de nivele energetice determinate din diagonalizarea lui H_{ee} . În acest caz, momentul cinetic orbital total și momentul total de spin se cuplează și formează momentul cinetic total $J = L + S$.

b) $H_{ee} < H_{so}$, interacția Coulomb este mai mică decât interacția spin- orbită- avem cuplajul j-j. Interacția spin-orbită duce la despicierea termenilor LS în multipleți J .

Ambele cazuri se rezolvă cu teoria perturbațiilor.

La pământurile rare, ultimii termeni ai Hamiltonianului au cam aceeași magnitudine – *cuplajul intermediar*. Valorile proprii sunt o combinație liniară a câtorva stări LS cu același moment unghiular total J . Nivelele sunt numite după starea LS cu componenta majoritară. Valorile proprii sunt denumite după numerele cuantice L , S , și J . Aceste stări $^{2S+1}L_J$ sunt $2J + 1$ ori degenerate după M_J .

Interacția columbiană este cea mai intensă dintre interacțiile electronice și duce la despiciări de ordinul 10^4 cm^{-1} . Interacția spin-orbită este de ordinul 10^3 cm^{-1} , despică termenii LS și cuplează L cu S . Nivelele ionilor liberi sunt descrise de termenii $^{(2S+1)}L_J$. $2S+1$ reprezintă multiplicitatea de spin, L este momentul cinetic orbital și J este momentul cinetic al electronilor.

Liniile spectrale ale ionilor de pământuri 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. Aceasta imagine "clasică" a câmpului cristalin pentru ionii de pământuri rare s-a dovedit aproape în întregime falsă [II-5]. Procese electronice ca suprapunerea, covalența, interacția de configurație, determină parametrii de câmp cristalin observați. Deși mai complicată decât modelul electrostatic, această imagine este mai completă și dă informații utile asupra mecanismelor electronice implicate în interacția ion- cristal.

Datorită diferențelor de rază ionică și a interacțiilor mai puternice cu vecinii, ionul de pământ rar nu se așează exact în poziția cationului pe care îl substituie. Astfel, simetria locală a câmpului cristalin poate să nu coincidă cu simetria punctuală a cationului substituit.

Structura energetică a ionului de pământ rar este influențată de efectul nefelauxetic și de interacția cu câmpul cristalin.

Prin *efect nefelauxetic* se înțelege modificarea parametrilor de “ion liber” în urma expansiunii norului electronic al ionului dopant. Se datorează în special legăturilor covalente cu liganzii [II-6, II-7, II-8], ducând la micșorarea interacțiilor electron-electron precum și a cuplajului spin-orbită. Aceste modificări determină deplasarea configurației electronice, a termenilor spectrali și a pozițiilor nivelurilor electronice ale ionului liber. Efectul nefelauxetic este determinat în primul rând de natura ionului și de prima sferă de coordinație anionică. De aceea, un rol foarte important îl are materialul gazdă.

În afara de simetria spațială, intervine înca o simetrie: simetria la inversia temporală. Teorema lui Kramers arată că pentru un sistem cu număr impar de electroni (cum este $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$), rămâne o dublă degenerare a nivelurilor energetice ce nu poate fi ridicată de o perturbație pară la inversia temporală (cum este câmpul electric) [II-9].

În cazul unei simetrii mai scăzute decât cea cubică, pentru ioni cu un număr impar de electroni, o stare $|f^N[\tau SL]J\rangle$ a ionului liber este despicată în $J+1/2$ dubleți Kramers [II-9].

Deoarece funcțiile proprii ale ionului liber au simetrie sferică, este natural să dezvoltăm H_{cr} după operatori ce se transformă ca armonicile sferice cum sunt operatorii tensoriali ireductibile $C_q^{(k)}$ definiți prin:

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq} \quad (\text{II-6})$$

unde Y_{kq} sunt armonicile sferice. Astfel:

$$H_{cr} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^{(k)})_i \quad (\text{II-7})$$

suma după i făcându-se după electronii ionului. Prather [II-10] a tabelat ce parametri B_q^k intervin pentru fiecare tip de simetrie punctuală.

Elementele de matrice ale câmpului cristalin între stări $|l^N \tau SLJM\rangle$ sunt date de Wybourne [II-4]:

$$\begin{aligned} \langle l^N \tau SLJM | H_{cr} | l^N \tau' SL' J' M' \rangle &= \sum_{kq} B_q^k \langle l^N \alpha SLJM | \sum_{i=1}^N (C_q^{(k)})_i | l^N \tau' SL' J' M' \rangle \\ &= \sum_{kq} B_q^k \langle l^N \tau SLJM | U_q^{(k)} | l^N \alpha' SL' J' M' \rangle \langle l^N \tau' SL' J' M' | \sum_{i=1}^N C_q^{(k)} | l^N \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

unde $U_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N (u_q^{(k)})_i$, $u^{(k)}q$ fiind operatorul unitar introdus de Racah [II-11, II-12, II-13] definit prin: $\langle nl \| u^{(k)} \| nl \rangle = \delta(n, n') \delta(l, l')$, iar în cadrul aceleași configurații l^N elementele de matrice ale operatorilor $\sum_i (C^{(k)})_i$ și $U^{(k)}$ sunt proporționale.

Multitudinea nivelurilor energetice ale electronilor 4f permite o cascadă bogată de procese de relaxare radiative și neradiative în ionii excitați ai lantanidelor.

Tranziții radiative

În ionii de pământuri rare liberi, sunt permise doar tranzițiile de dipol magnetic (MD). Regula de selecție este $\Delta J = 0, \pm 1$ (dar $J = 0 \rightarrow J = 0$ este interzisă). Probabilitatea tranzițiilor de dipol magnetic se poate calcula teoretic relativ ușor. Un exemplu de tranziție de dipol magnetic este cea corespunzătoare liniei de emisie a Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) (Figura II.1).

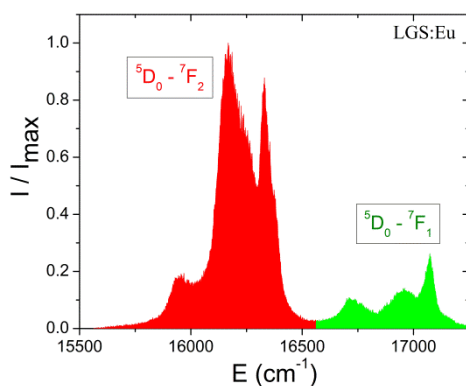


Fig. II.1: Tranziția de dipol electric și cea de dipol magnetic în cristalul de langasit dopat cu Eu^{3+}

Tranzițiile de dipol electric (ED) sunt interzise de regula parității (în cadrul aceleiași configurații); câmpul electric amestecă configurația $4f^n$ cu configurația cu paritate opusă $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1$. Multe dintre liniile de emisie și absorbție sunt tranziții de dipol electric forțate. Probabilitățile tranzițiilor de dipol electric sunt determinate de câmpul electric al liganzilor și sunt sensibile la câmpul electric al liganzilor.

Intensitățile unor tranziții de dipol electric sunt hipersensibile la mediul înconjurător (pot fi foarte intense sau foarte slabe), depinzând de câmpul electric al liganzilor. De exemplu pentru Eu^{3+} tranziția ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Figura II.1) este o tranziție de dipol electric hipersensibilă.

Primul care a discutat intensitățile liniilor din spectrele ionilor de pământuri rare în cristale a fost Van Vleck în 1937 [II-15]. El a arătat că aceste tranziții care au loc în cadrul configurației $4f^n$ pot fi de dipol electric „forțat”, de dipol magnetic sau de cuadrupol electric (tranzițiile de dipol electric în cadrul aceleiași configurații sunt interzise de regula parității). În 1945 Broer, Görter și Hoogschagen [II-16] au arătat că intensitățile observate sunt prea mari pentru a fi explicate prin tranziții de cuadrupol electric, iar cele de dipol magnetic pot fi observate doar când nu pot avea loc tranziții de dipol electric forțate. Teoria tranzițiilor de dipol electric „forțat” în solide dopate cu pământuri rare (RE^{3+}) a fost dezvoltată simultan de Judd [II-17] și Ofelt [II-18].

Modelul Judd-Ofelt

Ipotezele făcute în cadrul modelului Judd-Ofelt sunt [II-19]:

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

În timp ce ipotezele a) și b) sunt destul de bine verificate pentru multe pământuri rare trivalente, ipoteza c) presupune o despicare relativ mică a nivelului fundamental în câmp cristalin și se verifică mai bine la temperatura camerei (la temperaturi mai joase, $k_B T \ll$ despicarea de câmp cristalin și populațiile subnivelurilor de câmp cristalin sunt foarte diferite) [II-19].

Rezultatul acestei teorii este că tăria oricărei tranziții de absorbție și de emisie poate fi determinată cu ajutorul unui set de trei parametri Ω_2 , Ω_4 și Ω_6 care pot defini efectele materialului gazdă asupra proprietăților radiative ale ionului activ. În cadrul acestei teorii, se folosesc spectrele de absorbție la temperatura camerei pentru materiale dopate cu concentrații de ioni de RE cunoscute. Cu ajutorul acestor parametri se pot determina mărimi de interes spectroscopic și laser, și anume: probabilitatea de emisie spontană, timpul de viață radiativ și rapoartele de ramificare ale emisiei de pe un nivel dat [II-19].

Judd și Ofelt au arătat că S - tăria liniei tranziției de dipol electric între starea inițială $|4f^n[S, L]J\rangle$ și starea finală $|4f^n[S', L']J'\rangle$ poate fi scrisă sub forma:

$$S^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^n[S, L]J || U^{(t)} || 4f^n[S', L']J'\rangle|^2 \quad (\text{II-9})$$

unde Ω_2 , Ω_4 și Ω_6 sunt parametrii de intensitate Judd - Ofelt, $\langle || U^{(t)} || \rangle$ sunt elemente de matrice dublu reduse de rang t ($t=2, 4, 6$) ale operatorului tensorial unitar U . Elementele de matrice sunt practic independente de mediul gazdă și pot fi calculate din tabelele lui Nielsen și Koster [II-20].

Coeficientul de absorbție integral al unei tranziții de dipol electric, $\int k(\lambda)d\lambda$ poate fi scris:

$$\int k(\lambda)d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 \lambda}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S^{ed} \quad (\text{II-10})$$

unde ρ este densitatea de ioni în rețea, c viteza luminii, h constanta lui Planck, $n = n(\lambda)$ este indicele de refracție al mediului, iar $[(n^2+2)^2/9n]$ este factorul Lorentz și reprezintă corecția câmpului local pentru ionul dopat într-un mediu izotrop [II-21], λ este lungimea de undă medie corespunzătoare tranziției.

Modelul Judd Ofelt dă o serie de reguli de selecție [II-22]: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, $\Delta J \leq 6$ iar dacă J sau J' sunt zero, atunci tranziția $J = 0 \rightarrow J' = 0$ este interzisă.

Probabilitatea de emisie spontană totală de dipol electric $A([S, L] J; [S', L'] J')$ între nivelul excitat $|[S, L]J\rangle$ și nivelul terminal inferior $|[S', L']J'\rangle$ este dată de relația:

$$A([S, L]J; [S', L']J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^n[S, L]J || U^{(t)} || 4f^n[S', L']J'\rangle|^2 \quad (\text{II-11})$$

Timpul de viață radiativ τ_r pentru un nivel excitat (J) poate fi calculat prin relația:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')} \quad (\text{II-12})$$

unde suma este peste toate nivelele J' terminale inferioare. Cunoscându-se timpul de viață al fluorescenței pentru nivelul initial, τ , se poate calcula eficiența cuantică a tranziției:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (\text{II-13})$$

Raportul de ramificare al fluorescenței, $\beta(J \rightarrow J')$ poate fi determinat din timpul de viață radiativ:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau_r \quad (\text{II-14})$$

unde suma este peste toate nivelele finale J' . Raportul de ramificare al fluorescenței este un parametru foarte important pentru proiectanții de laseri, deoarece caracterizează posibilitatea de a obține emisie stimulată pentru o anumită tranziție.

Parametrii Judd-Ofelt pot fi determinați din spectrul de absorbție la temperatura camerei. Astfel, se determină tăriile S_{exp} ale liniilor. Ecuațiile formează un sistem liniar cu trei necunoscute (Ω_2 , Ω_4 și Ω_6) și atatea ecuații câte linii de absorbție avem la dispoziție. Cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate obținem ecuația matriceală:

$$\Omega = [(A^T A)^{-1} A^T] S_{mas} \quad (II-15)$$

unde Ω este un vector coloană 3×1 cu componentele Ω_i , A este matricea sistemului $n \times 3$, iar S ($n \times 1$) este vectorul cu tăriile liniilor măsurate experimental. Corectitudinea rezultatelor este verificată prin eroarea pătratică medie:

$$r.m.s. = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i^{exp} - S_i^{calc})^2}{n-3}} \quad (II-16)$$

unde n este numărul de tranziții de absorbție utilizate în calculul parametrilor Judd Ofelt.

De la publicarea de către Judd și Ofelt în 1962 a acelor două lucrări [II-17, II-18] privind intensitățile tranzițiilor optice în ionii de pământuri rare, teoria lor, cunoscută sub numele de teoria Judd-Ofelt (JO), a fost aplicată cu succes diverselor sisteme dopate cu ioni de pământuri rare. O revizuire recentă (din punct de vedere experimental) a fost dată de Hehlen și colab. [II-23]. Un document "clasic", cu privire la teoria JO a fost publicat de Peacock [II-22].

Spectrele de absorbție pot fi ușor măsurate pentru ionii de pământuri rare dopate în cristale, ceramici transparente și sticle. Obținerea parametrilor JO pentru caracterizarea fosforilor dopati cu ioni de pământuri rare, care sunt de obicei pulberi, este mult mai dificilă. Excepții cunoscute sunt fosforii dopați cu Eu^{3+} , unde prezența tranziției de dipol magnetic ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite calibrarea spectrului de luminescență ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [II-24, II-26].

Pentru fosfori dopați cu alti ioni de pământuri rare, diverse metode au fost propuse pentru a înlocui spectrul de absorbție cu unele "echivalente":

- (i) folosind spectrele de excitație [II-27, II-28];
- (ii) măsurarea spectrelor de reflectanță difuză [II-29];
- (iii) dispersarea pulberilor dopate cu ioni de pământuri rare în pastile de KBr și măsurarea spectrelor de absorbție în IR [II-30];
- (iv) dispersarea nanocristalelor - pulberi în epoxy [II-31];

- (v) măsurarea spectrelor fotoacustice [II-32];
- (vi) folosind spectrul de emisie $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ al Tb^{3+} [II-33].

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 creează fononi. (**Fononul** este o excitație colectivă într-un aranjament periodic și elastic de atomi și molecule din materia condensată, cum sunt solidele și lichidele. Deseori referit ca o cvasiparticulă, reprezintă o stare excitată din cuantificarea (mecanica cuantică) modurilor de vibrație a structurilor elastice ale particulelor care interacționează. Fononul joacă un rol important în multe dintre proprietățile fizice ale materiei condensate, cum sunt conductivitatea termică și electrică [II-34]). Dacă energia de transferat rețelei este mai mare decât energia maximă a fononilor din matricea considerată, se creează 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 mult mai mare în comparație cu cea a procesului radiativ, tranziția între stările considerate se va face fără 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 și W_{nr} , desemnează probabilitățile de relaxare radiativă și neradiativă în unitatea de timp. Concurența dintre aceste două procese de relaxare depinde de energia fononilor din materialul considerat și de distanța energetică între nivele.

Ionii selectați

În cadrul tezei am selectat ionul Eu^{3+} pentru fosfori cu emisie în roșu și perechile de ioni $Er^{3+} - Yb^{3+}$, $Tm^{3+} - Yb^{3+}$ și $Ho^{3+} - Yb^{3+}$ pentru fosfori cu conversie superioară.

În Tabelul II.1 sunt prezentate configurațiile electronice ale ionilor de pământuri rare investigați în cadrul acestei teze de doctorat.

Tabelul II.1. Configurațiile electronice ale ionilor trivalenți de pământuri rare investigați [II-2]

Z	Element	Simbol	Configurație electronică
63	Europiu	Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶
67	Holmiu	Ho ³⁺	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbiu	Er ³⁺	[Xe]4f ¹¹
69	Tuliu	Tm ³⁺	[Xe]4f ¹²
70	Yterbiu	Yb ³⁺	[Xe]4f ¹³

Ionul Eu³⁺

Ionul Eu³⁺ este folosit extensiv ca sondă pentru evidențierea structurii materialelor studiate [II-3]. În acest scop, cristalele din familia langasitului (LGS, LGT, LGN) au fost dopate cu Eu³⁺. Ionii de Eu³⁺ substituie La³⁺ în pozițiile dodecaedrice A. Simetria vecinătății este C₂, o axă de ordinul 2, care este axa x a cristalului.

Ionul Eu³⁺ este unul din cei mai importanți ioni din grupa lantanidelor, el produce în cristale ordonate linii înguste putându-se vedea cu ușurință efectele de dezordine. Principalele tranziții radiative au loc de pe nivelul ⁵D₀. Structura fină a tranzițiilor se datorează despicării în câmpul cristalin. Emisia acestui ion se găsește în roșu sau portocaliu. În Figura II.2 este prezentată schema nivelurilor energetice implicate în luminescența ionului Eu³⁺.

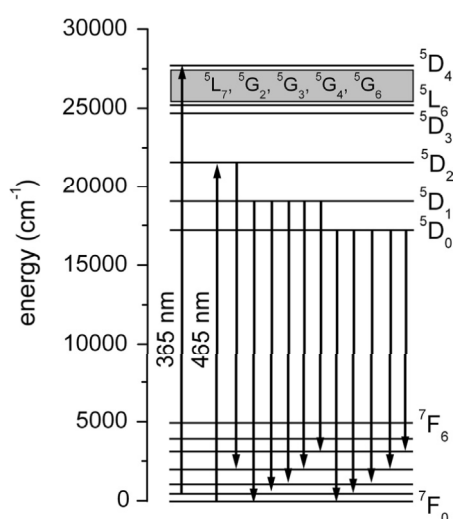


Fig. II.2: O parte a schemei nivelurilor de energie ale Eu³⁺. Săgețile verticale descendente reprezintă tranzițiile observate în spectrele de luminescență. Săgețile ascendente reprezintă tranzițiile de pompaj utilizate [II-11]

Europiul intră în compuși în două stări de valență: Eu^{2+} și Eu^{3+} . Configurația fundamentală a Eu^{2+} este $4f^7$ (patura $4f$ umplută pe jumătate), iar prima configurație excitată este $4f^65d$. Starea fundamentală este $4f^7, {}^8S_{7/2}$. Stările 6P_J ale configurației fundamentale se extind până la aproximativ 27500 cm^{-1} . Mărimea despicerii în câmp cristalin a stării d (de cinci ori degenerată) depinde de tăria câmpului cristalin local. Prin urmare, se pot observa numai tranzițiile $4f^7, ({}^8S_{7/2}) \leftrightarrow 4f^65d$ atât în absorbție cât și în emisie. Acestor tranziții le corespund benzi largi (de ce?). Starea de valență $2+$ nu este de interes pentru determinarea simetriei locale a cristalelor.

Ionul Eu^{3+} are configurația $4f^6$. Starea fundamentală este 7F_0 . Emisia ionului Eu^{3+} are loc, în principal, de pe tranziții de pe nivelul 5D_0 pe nivelele din termenul 7F .

Configurația fundamentală a Eu^{3+} este una dintre cele mai complexe configurații de pământuri rare (119 termeni, 3003 stări determinant). Schema de nivele se extinde pe $\sim 200000 \text{ cm}^{-1}$. Cea mai apropiată configurație excitată ($4f^55d^1$) se suprapune peste configurația fundamentală, stările ei cele mai joase putând să ajungă până la $\sim 70\,000 \text{ cm}^{-1}$. Banda interzisă mare între nivelul metastabil 5D_0 al Eu^{3+} și 7F_6 (aproximativ 11800 cm^{-1}) face ca dezexcitarea nivelului 5D_0 să fie predominant radiativă.

Cele mai intense linii de emisie se datorează, de obicei, tranziției de dipol electric ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\sim 615 \text{ nm}$) sau tranziției de dipol magnetic ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\sim 595 \text{ nm}$). Tranzițiile de dipol magnetic sunt permise de regula parității și intensitatea liniilor spectrale este practic insensibilă la schimbările din vecinătatea ionului Eu^{3+} . Pe de altă parte, tranziția de dipol electric ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ este foarte sensibilă la orice modificări structurale. Deoarece intensitățile tranzițiilor sunt proporționale cu ariile de sub liniile de fluorescență, vom calcula raportul ariilor respective: $R_2 = A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$.

O tranziție care prezintă un interes deosebit pentru caracterizarea structurii cristalelor este tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. 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 $J = 0 \leftrightarrow J = 0$. Totuși, această tranziție poate fi observată în cristale în care ionul Eu^{3+} ocupă o poziție cu o simetrie care permite includerea unui termen linear în dezvoltarea câmpului cristalin. În caz contrar, tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nu poate fi observată. Prezența tranziției de dipol electric ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ a fost explicată prin contribuția termenilor liniari de câmp cristalin și de efectele “J-mixing” [II-36, II-37, II-38].

Linia de emisie corespunzătoare tranziției ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nu poate fi despiciată de câmpul cristalin la poziția activatorului. Prezența a două sau mai multor linii în această tranziție denotă prezența mai multor centri Eu^{3+} cu diverse structuri [II-39].

Liniile de fluorescență ale tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (tranziție de dipol magnetic permisă de regula de selecție a parității a cărei probabilitate nu depinde practic de vecinătate) și ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (tranziție de dipol electric, hipersensitivă la modificarea vecinătății) sunt vecine. Pentru monitorizarea transformărilor morfologice este o practică curentă ca să se folosească rapoartele:

$$R_2 = \frac{\text{Aria}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{\text{Aria}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \text{ și } R_4 = \frac{\text{Aria}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)}{\text{Aria}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad (\text{II-17})$$

deoarece probabilitățile tranzițiilor sunt proporționale cu ariile de sub liniile de fluorescență [II-40].

Despicarea maximă a nivelului 7F_1 , ΔE este proporțională cu tăria câmpului cristalin [II-41, II-42].

O măsură a covalenței este efectul nefelauxetic [II-43]. La ioni diferiți, efectul nefelauxetic este diferit. Efectul nefelauxetic reduce energia tuturor centrilor de greutate ale nivelurilor de energie. Pentru Eu^{3+} o măsură a efectului nefelauxetic este deplasarea spre roșu a tranziției ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ [II-43, II-44].

Ionii Er^{3+} și Yb^{3+}

Pentru fosforii cu conversie superioară (upconversie) emisia fotonilor are loc de pe nivele energetice situate mai sus decât energia fotonilor de pompaj. Sistemul $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ este unul dintre cele mai eficiente pentru emisia în vizibil (verde și roșu) la pompaj în IR.

Erbiul este elementul chimic cu numărul atomic 68. Ionul trivalent Er^{3+} are configurația electronică $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$. Emite în roșu ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; în verde: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (${}^2H_{11/2}$ și ${}^4S_{3/2}$ se văd împreună); în violet: ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; în albastru ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; UV: ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Generarea radiației în domeniul de 3 μm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) are o importanță deosebită în medicină și biologie, deoarece apa (constituentul principal al țesuturilor) are o absorbție mare în această regiune. Tranziția (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) de la ~1.5 μm are o importanță pentru telecomunicații.

Yterbiul este un element chimic cu simbolul Yb și numărul atomic 70. Configurația electronică a Yb^{3+} este $[\text{Xe}]4f^{13}$. Yb^{3+} are doar două nivele de energie: $^2F_{7/2}$ și $^2F_{5/2}$. Tranziția $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ a Yb^{3+} este rezonantă cu tranzițiile $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ și $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ ale Er^{3+} și, astfel, energia absorbită de Yb^{3+} (la ~ 980 nm) este transferată eficient Er^{3+} pe nivelele superioare ale Er^{3+} de unde are loc emisia în vizibil (de pe $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ în verde, iar de pe $^4F_{9/2}$ în roșu).

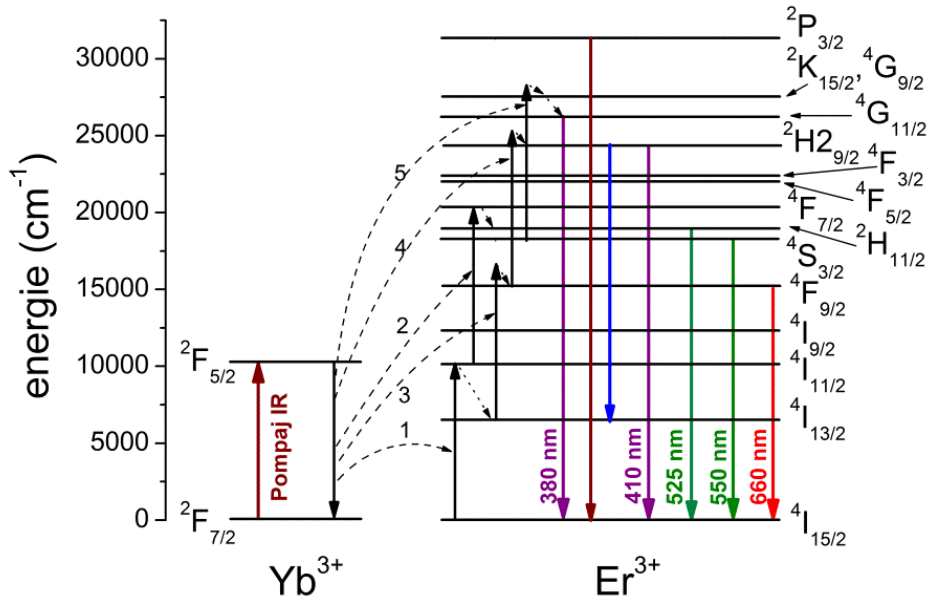


Fig. II.3: Schema nivelurilor de energie pentru sistemul $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ și principalele procese de transfer de energie (săgeți curbe). Săgețile întrerupte reprezintă procese multifonice.

În Figura II.3 sunt prezentate principalele procese de conversie superioară într-un sistem dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} care duc la emisie în IR, roșu, verde, violet și UV.

Tranziția cea mai utilizată este $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ (în verde, la ~ 550 nm). Introducerea unor concentrații mari de Er (care ar avea avantaj absorbtia radiației de pompaj) duce la extincția luminescenței nivelului $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})$ datorită unui proces de relaxare încrucișată. Soluția este utilizarea unei concentrații mici de erbiu și codoparea cu concentrații mari de Yb^{3+} . Bloembergen [II-41] este primul care a arătat că prin absorbtia succesivă a doi fotoni IR un sistem dopat cu ioni de pământuri rare poate genera lumină în vizibil, dar eficiența sistemului este foarte redusă. În 1966, Auzel a arătat că randamentul se poate îmbunătăți semnificativ dacă sistemul este codopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} [II-42]. Un model simplificat pentru transferul $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ în LaF_3 a fost propus de Kingsley [II-43]. În acest model, sunt considerate numai nivelele $^4I_{11/2}$, $^4F_{7/2}$ și $^4S_{3/2}$ ale Er^{3+} și

întreaga energie de pompaj este absorbită de Yb^{3+} și transferată rapid la Er^{3+} . Ei au realizat un model matematic, bazat pe ecuații de rată, în care au înglobat principalele procese care au loc în sistemele cu $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ sau $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Acest model a fost preluat și dezvoltat de alți autori [II-44, II-45].

Ionii Tm^{3+} și Yb^{3+}

Tuliul este elementul chimic cu numărul atomic 69. Configurația electronică este: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$.

Ovsyankin și Feofilov [II-46] au descoperit sensibilizarea Tm^{3+} de către Yb^{3+} (în BaF_2) și au avansat un model pentru "sensibilizare cooperativă", potrivit căruia doi ioni de Yb^{3+} în starea $^2F_{5/2}$ se relaxează încrucișat cu un ion de Tm^{3+} în stare fundamentală, ridicându-l pe acesta (ionul de Tm) la starea 1G_4 . Modelul lor se bazează pe date privind dependența intensității luminescenței de intensitatea fluxului de fotoni absorbită de ioni de Yb^{3+} , despre care ei au susținut că a fost cubică și respectiv pătratică [II-46]. Așa cum au subliniat, Tm^{3+} nu are niveluri de energie la $1\mu\text{m}$. Mecanismul propus implică simultan relaxarea încrucișată a doi ioni excitați de Yb^{3+} cu ioni de Tm^{3+} în stare fundamentală. Ei au propus că acest mecanism ar putea fi operativ în sistemele $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ și $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ [II-47]. O investigație extinsă de către Hewes și Sarver [II-48], a arătat că dependența intensității, aparent pătratică, raportată de Ovsyankin și Feofilov [II-46] a fost determinată de "golirea" nivelului fundamental al Tm^{3+} (3H_6).

În Figura II.4 este prezentată schema nivelurilor de energie $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ [II-47]. În schemă se observă procesele de transfer de la Yb^{3+} la Tm^{3+} (notate cu (1), (2), (3), (4)), procesul de transfer înapoi (BT – "back-transfer") și procesele de relaxare încrucișată care au loc (notate cu CR1, CR2, CR3, CR4, CR5).

Dependența intensității luminescenței de concentrația sensibilizatorului pentru sistemul de $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, arată că luminescența albastră a Tm^{3+} excitată în infraroșu se datorează unui transfer de energie triplu, consecutiv, de la ionii excitați de Yb^{3+} la Tm^{3+} [II-47].

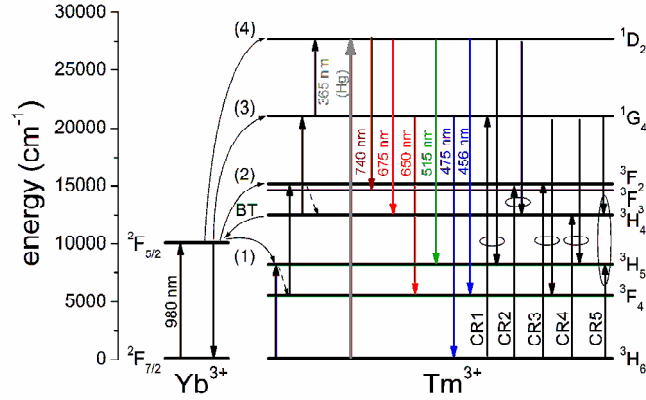


Fig. II.4: Diagrama nivelurilor de energie Yb^{3+} - Tm^{3+} [II-47]

Yb^{3+} , ca activator în compuși, poate converti radiația infraroșie în lumină verde (și roșie) atunci când compusul este codopat cu Er^{3+} , și în albastru atunci când este codopat cu Tm^{3+} . Două cuante IR sunt implicate în emisia verde și trei în emisia în albastru. Intensitățile emisiilor verde și albastru variază pătratic și respectiv cubic, cu puterea excitației IR [II-46].

Mita [II-49] a sugerat că situația pentru emisia albastră în compuși dopați cu Yb^{3+} și Tm^{3+} ar trebui să fie destul de diferită decât cea din compușii dopați cu Yb^{3+} și Er^{3+} . Nivelul Er^{3+} care emite în verde $^4\text{S}_{3/2}$ este populat după două transferuri rezonante de energie de la Yb^{3+} , urmate de o relaxare multifonică [II-48, II-49, II-50].

Ionii Ho^{3+} și Yb^{3+}

Holmiul este elementul chimic cu numărul atomic 67. Configurația electronică pentru Ho^{3+} este: $[\text{Xe}]4f^{10}$.

Emisia în verde, de la aproximativ 540 nm, corespunde tranzițiilor de pe ($^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$) la nivelul fundamental al Ho^{3+} , în timp ce tranziția din roșu, de la aproximativ 660 nm, provine de la $^5\text{F}_5$. Intensitatea ambelor grupuri variază cu pătratul puterii de pompaj în infraroșu, care indică un proces de excitație de doi fotoni. Prin urmare, procesul de excitație implică transferuri succesive ale sistemului care stochează energia de la diodă, de exemplu, ionii excitați de Yb^{3+} . Primul pas implică un transfer asistat de fononi la nivelul $^5\text{I}_6$ al Ho^{3+} , în timp ce al doilea pas în Ho^{3+} ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$) este aproape rezonant cu tranziția Yb^{3+} : $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ [II-51].

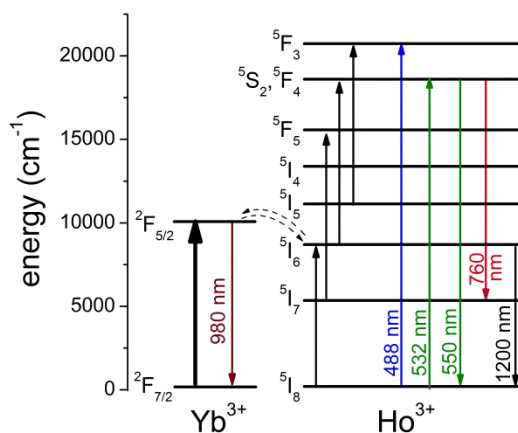


Fig.II.5: Diagrama nivelurilor de energie $Yb^{3+} - Ho^{3+}$. Nivelurile Ho^{3+} (5S_2 , 5F_4), sunt excitate la 532 nm și 5F_3 la 488 nm [II-51].

Este important să subliniem faptul că transferul invers $Ho^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ este deasemenea observat. Sub pompaj UV, luminescența verde și roșie a Ho^{3+} scade progresiv cu creșterea concentrației Yb^{3+} . Astfel, rezultatul transferului $Ho^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ în dezexcitarea Ho^{3+} ocolește nivelurile verde și roșu. În cazul pompajului cu diodă, transferul $Yb^{3+} \rightarrow Ho^{3+}$ permite ionului Ho^{3+} să fie excitat în tranziția 5S_2 , ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ din verde [II-52]. Unul dintre parametrii cei mai importanți care conduc la eficiența transformării IR în vizibil în sistemul $Yb^{3+} - Ho^{3+}$ este timpul de viață al nivelurilor intermediare ale Ho^{3+} .

Referințe:

- II-1. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev., **137** (6) (1962) 2058.
- II-2. A. J. Freeman, R. E. Watson, Phys. Rev., **127** (1962) 2058.
- II-3. M. H.V. Werts, Science Progress, **88** (2005) 101.
- II-4. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. J. Wiley&Sons (1965).
- II-5. D. J. Newman, Adv. in Phys., **20** (1971) 197.
- II-6. C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, J. Chem. Phys., **39** (1963) 1422.
- II-7. P. Caro, J. Derouet, Bull. Soc. Chim. France, **1** (1972) 46.
- II-8. E. Antic-Fidancev, M. Lemaire-Blaise, P. Caro, New J. Chem., **11** (1987) 467.
- II-9. G. F. Koster, J. O. Dimmoch, R. G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, Table 83, The M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1963).
- II-10. J. L. Prather, *Atomic Energy Levels in Crystals*, NBS Monograph No.19 (1961).

- II-11. G. Racah, *Physical Review*, **61** (1942) 186.
- II-12. G. Racah, *Physical Review*, **62** (1942) 438.
- II-13. G. Racah, *Physical Review*, **63** (9-10) (1943) 523.
- II-14. Ana - Maria Voiculescu, Teză de doctorat „*Proprietățile spectroscopice ale fosforilor oxidici dopați cu ioni de pământuri rare*“, (2010), http://ecs.inflpr.ro/publications/PhD_AnaMaria_Voiculescu.pdf.
- II-15. J. H. Van Vleck, *J. Phys. Chem.*, **4** (1937) 67.
- II-16. L. J. F. Broer, C. J. Görter, J. Hoogschagen, *Physica*, **11** (1945) 231.
- II-17. B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127** (1962) 750.
- II-18. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 511.
- II-19. Gheorghe Cristina Petruta, Teza de doctorat “*Efecte de compoziție și structură în emisia ionilor de pământuri rare în cristale și ceramici*”, http://ecs.inflpr.ro/publications/PhD_Gheorghe_Cristina.pdf.
- II-20. C. W. Nielson, G. F. Koster, “*Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n Configurations*”, M. I.T. Press, Cambridge, Mass. (1964).
- II-21. D. L. Dexter, *Solid State Phys.*, **6** (1958) 355.
- II-22. R.D. Peacock, *Struct. Bond.*, **22** (1975) 88.
- II-23. M.P. Hehlen, M. Brik, K. Krämer, *J. Lumin.* **136** (2013) 221.
- II-24. W.F. Krupke, *Phys. Rev.*, **145** (1966) 325.
- II-25. M.J. Weber, *Phys. Rev.*, **171** (1968) 283.
- II-26. C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, *J. Lumin.*, **101** (2003) 11.
- II-27. X. Chen, E. Ma, G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 10404.
- II-28. W. Luo, J. Liao, R. Li, X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 3276.
- II-29. S. Fischer, H. Steinkemper, P. Löper, M. Hermle, J.C. Goldschmidt, *J. Appl. Phys.*, **111** (2012) 013109.
- II-30. S.K. Monteiro, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, *J. Fluoresc.*, **21** (2011) 2237.
- II-31. D.K. Sardar, K.L. Nash, R.M. Yow, J.B. Gruber, *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 113115.
- II-32. Y. Yang, Q. Su, G. Zhao, S. Zhang, *J. Rare Earths*, **20** (2002) 10.
- II-33. J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, Y. Luo, X. Ren, X. Wang, J. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **106** (2009) 034915.
- II-34. F. Schwabel, *Advanced Quantum Mechanics*, 4th Ed., Springer (2008) 253.

- II-35. R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, *Molecular Physics*, **102** 11-12 (2004) 1319.
- II-36. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, S. Nastase, A. Zafir, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, *Journal of Luminescence*, **145** (2014) 690.
- II-37. W. C. Nieuwpoort, G. Blasse, *Solid State Commun.*, **4** (1966) 227.
- II-38. Z. J. Kiss, H.A. Weakliem, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 457.
- II-39. M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 16917.
- II-40. R. Reisfeld, E. Zigansky and M. Gaft, *Molecular Physics*, **102** (2004) 1319.
- II-41. F. Auzel, O.L. Malta, *J. Phys.*, **44** (1983) 201.
- II-42. O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang, M. Taibi, *J. Alloys Comp.*, **228** (1995) 41.
- II-43. C.K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North- Holland, Amsterdam, (1971).
- II-44. E. Antic-Fidancev, *J. Alloys Comp.*, **2** (2000) 300.
- II-45. L. D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, *Chem. Phys. Lett.*, **415** (2005) 238.
- II-46. V. V. Ovsyankin, P. P. Feofilov, *Soviet Phys. JETP Letters*, **4** (1966) 317.
- II-47. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, R. Birjega, *Journal of Luminescence*, **154** (2014) 74.
- II-48. R. A. Hewes, *Journal of Luminescence*, **1,2** (1970) 778.
- II-49. Y. Mita, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 1772.
- II-50. F. Auzel, *Compt. Rend.*, **262B** (1966) 1016.
- II-51. S. Georgescu, A. Stefan, A.M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, R. Birjega, *Journal of Luminescence*, **154** (2014) 142.
- II-52. H. J. Guggenheim, L. F. Jonson, *Applied Physics Letters*, **15** (1969) 51.

Capitolul III. METODE EXPERIMENTALE

III.1. METODE DE SINTEZĂ A FOSFORILOR

Metodele de sinteză pe cale umedă printre care se numără și metoda Pechini, prezintă două avantaje importante, în special în procesarea ulterioară a ceramicii, și anume:

- (1) sinteza la temperaturi mai joase a compușilor puri, omogeni, de obicei sub formă de pulberi
- (2) dezvoltarea de tehnici de fabricație pentru corpuri ceramice, filme, fibre.

În ultima vreme, pentru sinteza materialelor ceramice cu proprietăți fizice și chimice îmbunătățite s-au dezvoltat mai multe tehnici în soluție, precum: coprecipitare, metoda sol-gel, metoda hidrotermală, piroliza prin pulverizare și metoda polimerilor organici în prezența complexilor metalici (Pechini).

Fiecare dintre aceste metode prezintă atât avantaje cât și dezavantaje proprii, datorită diferențelor dintre procesele chimice implicate în tehnologiile respective. Ceramicile preparate prin tehnici diferite prezintă de cele mai multe ori, proprietăți diferite chiar dacă au aceeași compoziție chimică, ceea ce reflectă existența micilor diferențe de puritate de fază și omogenitate compozițională.

Metoda sol-gel

Termenul *proces sol-gel* este utilizat în mod curent pentru a indica procesul de preparare a materialelor ceramice în care o suspensie coloidală de particule solide într-un lichid (solul) se transformă într-un *gel* prin intermediul etapelor de hidroliză și *polimerizare* [III-1]. *Procesele ulterioare de uscare și tratament termic transformă gelul într-un oxid ceramic*. Prin coloid, înțelegem particule de dimensiuni foarte mici cu diametrul mediu între 1 și 100 nm. Aceste particule în faza dispersă conțin puțini atomi, în mod obișnuit 10^3 - 10^9 atomi/particulă [III-1]. Datorită dimensiunilor lor foarte mici, particulele coloidale nu resimt forțele de natură gravitațională dar au tendința de a se mișca în fază lichidă sub acțiunea forțelor de interacțiune la distanță mică de tip van der Waals și a interacțiunilor electrice cauzate de sarcina superficială a particulelor. Pe lângă aceasta, faza dispersă are o inerție atât de mică încât mișcarea sa este de tip brownian, datorată ciocnirilor dintre moleculele din suspensie și lichidul care le ține suspendate. Plecând de la astfel de coloizi, în anumite condiții (creșterea temperaturii, modificarea pH sau

iradierea cu ultraviolete) viscozitatea solului crește prin pierderea treptată a fazei lichide (a mediului de dispersie) și se formează o rețea continuă, sau mai precis un gel. Prin urmare, un gel este o macromoleculă ramificată, cu pori de dimensiuni submicronice și catene polimerice a căror lungime medie este mai mare de 1 μm [III-1]. Metodele sol-gel oferă posibilitatea de preparare a oxizilor ceramici sub formă de pulberi (în general, nanometrice), filme subțiri, fire, tuburi și elemente masive (monolit), plecând de la același sol. În principiu, metoda sol-gel constă în prepararea unui sol, gelifierea solului și evaporarea solventului [III-2]. Solul poate fi preparat plecând de la precursori anorganici (ex., nitrați, cloruri, etc.) sau organici (alcoxizi) și poate fi format din particule dense de oxid sau din clusteri polimerici. Calea de obținere a gelului pornind de la reactanți alcoxidici se numește “ruta metal-organică” iar cea care folosește precursori anorganici se numește “ruta anorganică”. Etapele care transformă solul în gel și apoi în produși finali sunt: hidroliza și condensarea; stabilizarea și gelifierea solurilor; modificarea proprietăților solului în apropierea punctului de gelifiere; îmbătrânirea gelului; uscarea gelului; transformarea gelului în film sau în pulbere; sinterizarea și densificarea materialului amorf sau cristalizat pentru obținerea filmelor și respectiv, ceramicilor dense.

Procesul sol-gel prezintă trei etape importante.

Prima etapă constă în prepararea solului prin amestecarea soluțiilor și/sau suspensiilor coloidale. Acesta constituie mediul din care se formează gelul. Astfel se formează două tipuri de geluri, în funcție de procesul care transformă solul: alcogelul și aquagelul [III-2].

Alcogelul sau “gelul polimeric” se formează prin creșterea particulelor solului format din soluții alcoxidice, datorită reacțiilor de hidroliză și condensare / policondensare (polimerizare). În practică, controlul formării alcogelului pare să fie mult mai ușor de realizat decât cel al aquagelului. Ca urmare, formarea și evoluția alcogelului este mult mai studiată, beneficiind și de un număr mare de alcoxizi care pot fi utilizați în sinteza gelului. Pornind de la un anumit alcoxid, cineticile reacțiilor de hidroliză și structura rezultată pot fi controlate prin alegerea corespunzătoare a solventului [III-2]. Se preferă folosirea drept solvent pentru un alcoxid oarecare același alcool care a servit la prepararea alcoxidului respectiv (de exemplu: alcool izopropilic pentru dizolvarea izopropoxidului de titan). Ligandul organic afectează cineticile de hidroliză și condensare.

Etapa a doua este importantă pentru forma produsului ce se va obține prin gelifiere, deoarece ea cuprinde aceleași procese care pot avea loc cu viteze diferite. Dacă se utilizează apă

în exces, solul va fi destabilizat rapid și se va obține un gel care în etapa următoare conduce la o pulbere. Când este aleasă hidroliza lentă cu ajutorul umidității atmosferice se obțin geluri din care se pot realiza fibre, monoliți și filme. În timpul etapei a doua, aquagelul și alcogelul devin materiale cu forma rigidă, constând din particulele elementare de gel care sunt interconectate și conțin lichid interstițial provenit din mediul de gelifiere (sol) [III-3].

Etapa a treia realizează eliminarea lichidului interstițial. În timpul acestui proces, volumul solidului scade și se obține un solid poros, cunoscut ca xerogel. Viteza de eliminare a lichidului este crucială pentru formarea unei pulberi sau a unui gel monolitic, cu sau fără fisuri. Eliminarea rapidă a lichidului conduce la pulbere. Adesea, xerogelul conține urme de material organic care sunt eliminate numai printr-o etapă ulterioară de tratament termic.

Direcțiile actuale în domeniul sol-gel sunt:

- prepararea unor materiale oxidice și polioxidice sub formă de pulberi nanometrice;
- utilizarea unor reactivi (acid acetic, acetilacetonă) cu rol de moderatori ai vitezelor de hidroliză și condensare ale solului în scopul obținerii granulometriei dorite;
- adăugarea dopanților încă din etapa de preparare a solului pentru realizarea unei distribuții omogene a dopantului în materialul supus dopării;
- realizarea unor structuri compozite unde matricea este o rețea formată prin gelifiere.

În Figura III.1 am reprezentat schematic procesul sol-gel pentru obținerea probelor ceramice. Se observă din figură că pornind de la o soluție alcoxică metalică prin reacții de hidroliză / condensare urmate de reacții de polimerizare se obține solul (o soluție limpede, transparentă, gălbuie), urmat de procesul de gelifiere. Gelul este ținut la o temperatură de aproximativ 450 °C timp de 2h pentru evaporarea compușilor organici obținându-se precursorul. Prin tratamente termice obținem pulberea oxidică care este presată și prin sinterizare se obține ceramica densă.

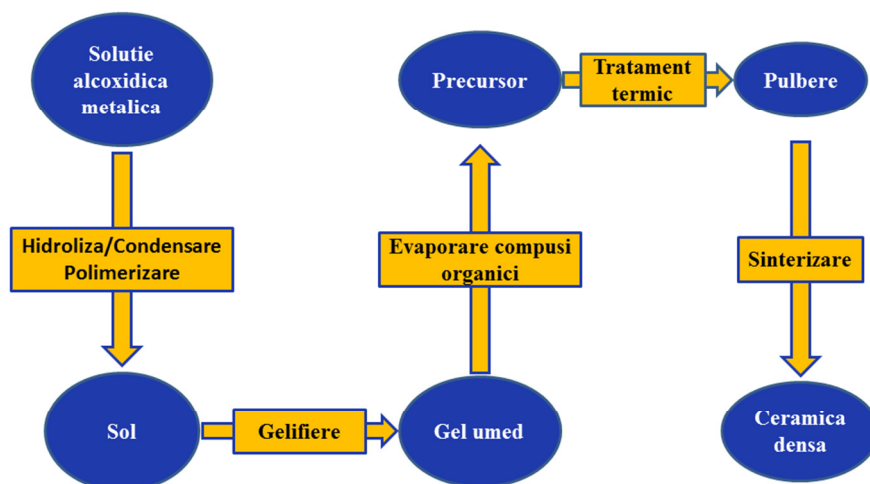


Fig. III.1: Reprezentarea schematică a procesului sol-gel pentru obținerea probelor ceramice

Metoda precursorilor polimerici (Pechini)

Metoda Pechini (metoda complexului polimerizabil *in-situ*) prezintă un avantaj major față de metoda clasică a reacției în faza solidă, acesta fiind legat de omogenitatea chimică și controlul compozițional mai bune la metoda Pechini. Datorită acestei caracteristici, metoda Pechini este una dintre tehnicile potrivite pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor ceramice prin tehnica dopării, în care distribuția omogenă a dopantului în rețeaua cristalină a compusului este esențială.

Metoda Pechini este cunoscută și ca o metodă sol-gel modificată (deoarece se adaugă acid citric și etilen glicol), alături de metoda sol-gel autocombustie. În 1967, Pechini [III-4] a dezvoltat un procedeu sol-gel modificat pentru metalele care prezintă echilibre de hidroliză nefavorabile. Deși inițial metoda a fost dezvoltată pentru filme subțiri, mai târziu această a fost adaptată și pentru sinteza de pulberi. Metoda Pechini constă în formarea unor complecși ai metalelor alcaline, alcalino-pământoase și tranziționale sau chiar ai unor nemetale cu agenți de chelare organici bi sau tridentari, precum acidul citric. În amestecul de reacție se adaugă un polialcool, de exemplu, etilenglicol, pentru a se forma legături prin poliesterificare între chelați, determinând gelifierea amestecului de reacție. După uscarea gelului, acesta este supus unui tratament termic pentru piroliza speciilor organice componente și formarea de pulberi oxidice cu particule submicronice, aglomerate.

Avantajul acestei metode constă în faptul că nu mai este necesară formarea de complecși de tip *hidroxo* ai metalelor implicate. Agenții de chelare au tendința de a forma complecși stabili cu multe metale într-un domeniu larg de pH, fiind posibilă astfel sinteza multor oxizi de o complexitate ridicată.

În literatura de specialitate se găsesc date cu privire la sinteza mai multor sisteme oxidice prin utilizarea mai multor agenți de chelare, precum acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) care poate înlocui ocazional acidul citric. Acesta, datorită celor patru grupe carboxilice, poate funcționa ca ligand bi-, tri-, tetra-, penta- sau hexadentat, în funcție de valoarea pH-ului soluției. Deși capacitatea de chelare a EDTA-ului crește odată cu pH-ul, reacția de poliesterificare dintre grupările carboxil și cele alcoolice care determină gelifierea amestecului de reacție, este catalizată de acizi. Datorită caracterului său amfoter, EDTA-ul poate să se lege de multe metale ca ligand bidentat, chiar și în mediu acid, $\text{pH} < 4$ [III-5 – III-9].

De asemenea, se pot utiliza în sinteze de tip Pechini, ca agenți de chelare, acidul oxalic și alcoolii polimerici, precum alcool polivinilic (PVA). În cazul folosirii alcoolilor polimerici, se obțin rețele polimerice tridimensionale fără a fi necesară reacția de esterificare. Polimerul se combină direct cu cationii metalici în soluție, cu formarea unui precursor care apoi este calcinat pentru îndepărtarea speciilor organice. Acest tip de sinteză este întâlnit în literatură sub denumirea de *combustia polimerilor* [III-5 – III-9].

Există un număr mare de date în literatură cu privire la sinteze de tip Pechini în care se utilizează drept agent de chelare un acid carboxilic și un polialcool sau un alt reactiv similar pentru a induce polimerizarea. Până în prezent este neclar dacă din soluțiile ce conțin cationii metalici, acidul carboxilic și polialcoolul se formează geluri sau precipită complecșii de tip metal-citrat. S-a observat că produșii de reacție care rezultă din sinteze de tip Pechini tind să prezinte cristalite cu dimensiuni relativ mari și cu morfologie neregulată [III-5 – III-9].

Spre deosebire de procesele sol-gel tradiționale în care metalul face parte din rețeaua gelului, în metoda Pechini rețeaua gelului se formează prin esterificarea agentului de chelare cu polialcoolul. Ionii metalici sunt captați în matricea organică de care aceștia sunt legați prin legături slabe. Deci, prin metoda Pechini, nu se pot produce ușor grupări structurale, precum lanțuri bidimensionale și panglici. Pulberile obținute prin calcinarea precursorilor rezultați din metoda Pechini, au granulele sferice care formează agregate, parțial sinterizate.

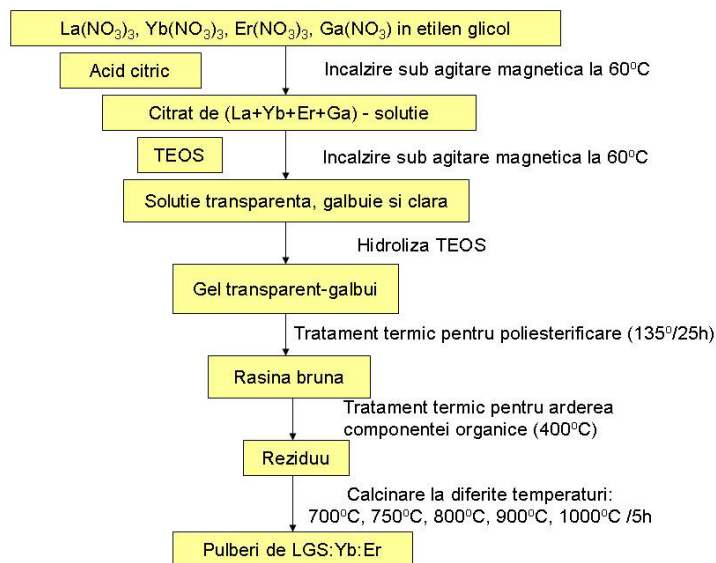


Fig. III.2: Schema metodei Pechini modificată (se adaugă acid citric și etilen glicol) pentru sinteza pulberilor de langasit [III-10]

Prin metoda Pechini, ca și prin celelalte metode de sinteză neconvenționale (pe cale umedă) se poate controla dimensiunea particulelor prin varierea temperaturii de calcinare. Pentru a se obține produsul pur (fără reziduuri organice) este necesară o temperatură de calcinare de cel puțin 300°C, iar pentru cei mai mulți agenți de chelare sunt necesare temperaturi mai ridicate (în jur de 450°C) pentru totala descompunere termică a acestora. Metoda Pechini este frecvent întâlnită în prepararea unor pulberi fine, în general oxidice, care apoi sunt pastilate și sinterizate, obținându-se corpuri ceramice dense.

Metoda reacției în fază solidă

Metoda clasică de obținere a ceramicilor policristaline pornind de la precursorii oxidici este cunoscută și sub numele de *metoda reacției în fază solidă* sau *metoda amestecului de oxizi*. Principiul metodei are la bază reacția dintre oxizii cationilor constituenți, amestecați în proporțiile stoichiometrice necesare.

În unele cazuri, utilizarea oxizilor nu este recomandată deoarece sunt fie higroscopici, fie instabili. În această situație, se vor folosi carbonați sau azotați care se descompun în oxizi prin calcinare. Pentru reactivii de pornire care se găsesc sub formă de pulberi se pun condiții legate de

dimensiunile particulelor și de puritate. Dimensiunile granulelor reactivilor sub formă de pulbere sunt importante deoarece determină viteza reacției în fază solidă astfel, cu cât granulele sunt mai groasere cu atât reacția în fază solidă durează mai mult, necesitând mojarări și tratamente termice repetate. Amestecarea reactanților este foarte importantă în cazul metodei de preparare prin reacție în fază solidă deoarece în orice zonă a amestecului, reactanții trebuie să se găsească în raportul stoichiometric necesar. Dacă nu se respectă acest raport stoichiometric se pot obține faze secundare. Omogenizarea s-a făcut în etanol timp de 12h. Deci, pentru că o reacție în fază solidă să decurgă în condiții optime este necesar să se folosească reactanți de puritate înaltă, cu granule fine și bine omogenizați.

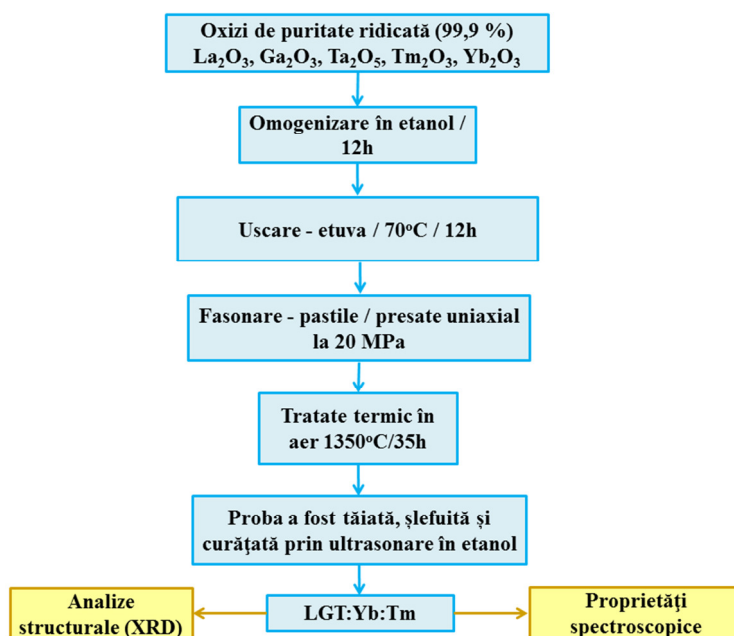


Fig. III.3: Fluxul tehnologic pentru obținerea ceramicilor de langasit

În Figura III.3 este prezentat fluxul tehnologic pentru obținerea ceramicilor de langasit. Oxizii de puritate ridicată au fost cântăriți și omogenizați în etanol timp de 12h. Apoi pulberile au fost uscate în etuva la 70°C timp de 12h. După ce s-au uscat, pulberile au fost pastilate prin presare uniaxială la presa hidraulică la 20 MPa și apoi tratate termic la 1350°C timp de 35h. Probele astfel obținute au fost tăiate, șlefuite și curățate prin ultrasonare în etanol pentru a elimina eventualele impurități de pe suprafața lor, rezultate în urma operațiilor de tăiere și șlefuire.

Probele obținute au fost analizate din punct de vedere structural și au fost studiate proprietățile lor spectroscopice.

Metoda de creștere Czochralski

În prezent creșterea monocristalelor prin metoda Czochralski este una dintre metodele industriale cele mai utilizate la scară internațională. Cunoscută din 1918, metoda de creștere Czochralski constă în tragerea și rotirea pe verticală în sus a cristalului din topitura conținută într-un creuzet. În cazul materialelor (în special oxidice) utilizate pentru aplicații laser, tehnica Czochralski este singura care permite obținerea de monocristale cu dimensiuni mari (diametre și lungimi de până la câteva zeci de centimetri) și calitate optică suficientă. Principiul său de funcționare este relativ simplu. Principiul metodei Czochralski este prezentat în Figura III.4.

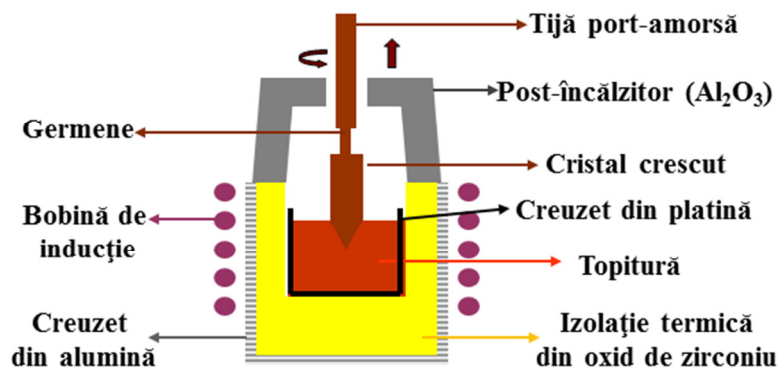


Fig. III.4: Schema montajului utilizat pentru creșterea monocristalelor prin metoda Czochralski

Principiul metodei constă în: topirea materialului sinterizat (tratată termic la o temperatură cu cel puțin 100°C mai mică decât temperatura de topire a materialului) în creuzet, introducerea în materialul topit a unui germene prins de o tijă, iar în momentul în care sistemul este echilibrat din punct de vedere termic, tragerea pe verticală a germenului cu ajutorul tijei, care în același timp se și rotește în jurul axei proprii. Toate mișcările din sistem trebuie realizate fără vibrații și la viteze constante în timp.

Creuzetele utilizate trebuie să fie conductoare din punct de vedere electric, de aceea în cazul obținerii cristalului de langasit a fost folosit un creuzet de platină. Acesta trebuie să aibă un

punct de topire cu cel puțin 300°C mai ridicat decât al topiturii și să fie chimic inert față de topitură.

Germenele utilizat trebuie să aibă o compoziție asemănătoare cu cea a monocristalului ce urmează a fi crescut. Germenele este coborât treptat către centrul suprafeței topiturii și pus în contact cu aceasta (etapa de amorsare).

Lichidul (topitura) urcă printr-un fenomen de capilaritate în lungul germenului formând un menisc ce determină apariția unei interfețe triple lichid-solid-gaz.

Germenele este tras încet în sus cu viteze de ordinul $V_{tr} = 0,5 \div 2\text{mm/h}$ pentru cristalizarea materialului (monocristalului).

Post-încălzitorul este un material refractar ce asigură pe toată durata creșterii monocristalului o temperatură optimă pentru a evita apariția fisurilor în monocristal.

$V_{rotație}$ este un parametru esențial pentru creșterea monocristalelor prin metoda Czochralski. Viteza de rotație permite controlul convecției topiturii din creuzet și deci modificarea interfeței solid-lichid, a gradientilor de temperatură (axiali și radiali) din topitură și a distribuției dopantului la granița interfeței topitură-monocristal. $V_{rot} = 5 \div 40$ rpm în cazul monocristalului de langasit.

$V_{tragere}$ trebuie să fie suficient de mică pentru a evita apariția defectelor de creștere și pentru a permite difuzia în cristal a dopantului.

Opțional, poate avea loc și rotația creuzetului. Atât rotația acestuia cât și cea a germenului au rolul de a îmbunătăți omogenitatea compozițională și termică a topiturii, de a controla configurația geometrică a cristalului (diametrul cristalului, forma interfeței solid-lichid, etc.) și totodată determină convecția topiturii.

Un generator de mare putere încălzește creuzetul de platină aflat împreună cu întreg montajul termic în centrul unei bobine spiralate. Încălzirea se face prin inducție electromagnetică, întreg procesul fiind controlat cu ajutorul unui calculator.

Avantajele tehnicii Czochralski:

- adaptabilitate la o mare varietate de cristale;
- permite obținerea de cristale cu dimensiuni mari și de calitate optică bună;
- oferă o vedere directă a cristalului și a topiturii în timpul creșterii;
- dimensiunile cristalului pot fi modificate prin variația parametrilor de creștere ($v_{tragere}$, $v_{rotație}$);

- control bun al temperaturii (*încălzirea prin inducție electromagnetică permite un control fin al temperaturii creuzetului și totodată determină obținerea gradientilor termici necesari în timpul creșterii*);
- creșterea necesită timp mai scurt decât orice altă metodă de creștere;
- facilitează dopajul cristalelor;
- nu există contact direct între cristal și pereții creuzetului;
- cristalul poate fi extras oricând din topitură;
- permite controlul atmosferei de creștere.

Pentru evitarea tensiunilor interne / defectelor răcirea monocristalului trebuie să se facă extrem de lent (minim 24h).

În scopul obținerii unor cristale de calitate (fără defecte de creștere), optimizarea montajului termic, vitezelor de tragere și rotație a cristalului, atmosferei de creștere, etc., este foarte importantă.

Cristalele de tip langasit au fost crescute prin metoda Czochralski cu inducție în creuzet de platină, atmosferă de azot. Proba investigată: LGS (temperatura de topire 1470°C).

III.2. METODE DE CARACTERIZARE

Structura pulberilor poate fi investigată prin difracție de raze X, FTIR, spectroscopie optică (spectre de luminescență, luminescență prin conversie superioară, spectre de reflectanță difuză / spectre de absorbție, cinetica nivelurilor metastabile).

Tehnici de caracterizare structurală

Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X (X-Ray Diffraction - XRD) este o metodă nedistructivă, versatilă, prin care se pot obține informații despre structura cristalografică și compoziția chimică a materialelor naturale sau sintetizate. Analiza se face pe baza razelor X împrăștiate de atomii probei studiate [III-11 – III-13].

Razele X sunt radiații electromagnetice cu energii ale fotonilor cuprinse în intervalul (100 eV ÷ 100 keV). Pentru aplicații în difracție sunt folosite numai razele X cu lungime de undă scurtă în intervalul 0,1 Å până la câțiva Å. Deoarece lungimea de undă a razelor X este comparabilă cu dimensiunea atomilor și moleculelor unui domeniu larg de materiale, permite determinarea aranjamentului structural pe care acestea îl prezintă [III-11 – III-13].

Razele X sunt generate atunci când un fascicul focalizat de electroni bombardează o țintă solidă [III-11 – III-13].

Studiul cristalelor prin difracție de raze X are la bază legea lui Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{III.1})$$

unde: d = reprezintă distanța dintre planele cristalului;

θ = reprezintă unghiul de incidență;

n = este un număr întreg reprezentând ordinul de difracție.

Legea lui Bragg este valabilă chiar dacă în locul atomilor considerăm molecule sau grupuri de molecule.

Tehnica de investigare prin difracție de raze X poate fi utilizată pentru caracterizarea structurală a monocristalelor sau a materialelor policristaline. Cele mai utilizate sunt determinările pe materiale policristaline, în care orientarea cristalitelor este întâmplătoare. În cazul filmelor subțiri, se poate investiga evoluția diferitelor faze cristalografice sau polimorfe, tranzițiile de fază, tensiunile interne induse de tratamentele termice, evoluția interfeței film subțire - substrat și gradul de orientare preferențială a straturilor depuse.

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

$$D = 0.9\lambda/B\cos\Phi \quad (\text{III.2})$$

D- diametrul particulei

λ - lungimea de undă a radiației X

B- semilărgimea unei linii de difracție

Φ - unghiul de difracție

Analize FTIR

FTIR (Fourier Transform InfraRed) reprezintă Transformata Fourier în infraroșu.

Spectromerele IR cu transformata Fourier au înlocuit aparatele clasice abia după dezvoltarea tehnicilor informatice moderne capabile să înregistreze și să prelucreze mari cantități de date. Tehnica folosită se bazează pe operația matematică cunoscută sub numele de *transformată Fourier* prin care o funcție exprimată în domeniul de timp este transformată într-o funcție în domeniul de frecvențe.

Într-un aparat FTIR, radiația IR emisă de sursă este mai întâi trecută printr-un interferometru, apoi traversează alternativ proba sau referința și în final interferogramele astfel obținute sunt transformate în spectre IR cu ajutorul *transformatei Fourier* (care realizează transformarea domeniului de timp caracteristic interferogramei, în domeniul de frecvențe caracteristic unui spectru).

Aparatul FTIR folosește un singur fascicul de lumină (monofascicol), spectrul referinței fiind scăzut numeric din cel al probei. Această tehnică prezintă mai multe avantaje: o durată mult mai scurtă necesară înregistrării spectrului și o precizie mai mare de citire a numerelor de undă caracteristice maximelor benzilor de absorbție.

Proba analizată prin spectroscopie IR poate avea orice stare de agregare: gazoasă, lichidă sau solidă. Spectrofotometrul FTIR poate fi configurat pentru măsurători de absorbantă, transmitanță, reflexie, pentru analize calitative sau cantitative.

În spectroscopia în infraroșu, radiația IR este trecută prin probă. O parte din radiația infraroșie este absorbită de probă și o parte din aceasta este trecută prin proba (transmisă). Spectrul care rezultă reprezintă absorbția și transmisia, creând o amprentă moleculară a probei.

Informații care pot fi aflate cu ajutorul FTIR:

- se pot identifica materiale necunoscute
- se poate determina compoziția unei probe
- se poate determina cantitatea de componente într-un amestec

Un spectru infraroșu reprezintă o amprentă a unei probe cu vârfuri de absorbție care corespund frecvențelor vibrațiilor între legăturile atomilor care alcătuiesc materialul. Deoarece fiecare material este o combinație unică de atomi, nu există doi compuși care să aibă același spectru în infraroșu. Acest lucru face spectroscopia în infraroșu utilă pentru mai multe tipuri de

analize. Prin urmare, spectroscopia în infraroșu poate duce la o identificare bună (analiză calitativă) a fiecărui alt tip de material. În plus, dimensiunea vârfurilor din spectru este o indicație directă a cantității de material prezent. Cu algoritmi software moderni, analiza FTIR este un instrument excelent pentru analiza cantitativă.

Radiațiile infraroșii având lungimi de undă mari și energii mici nu pot produce tranziții electronice, dar pot produce tranziții de vibrație și de rotație ale moleculelor. Intensitățile benzilor pot fi exprimate fie ca transmitanță (T), fie ca absorbanță (A).

Prin analiza FTIR se pun în evidență radicalii rămași în urma sintezelor umede și formarea compușilor studiați.

Spectrele de absorbție în infraroșu apropiat prin transformată Fourier au fost măsurate 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.

Tehnici de caracterizare prin spectroscopie optică

Principala metodă de caracterizare a pulberilor dopate cu pământuri rare, folosită în cadrul acestei teze, este spectroscopia optică. Pentru caracterizarea prin spectroscopie optică a pulberilor au fost măsurate spectrele de luminescență, de luminescență prin conversie superioară, reflectanță difuză, absorbție și cinetica luminescenței.

Spectre de luminescență

Pentru măsurarea spectrelor de luminescență, am folosit ca surse de pompaj: o lampă de Xenon, un Oscilator Parametric Optic (OPO), o diodă laser, laser cu Ar. Măsurătorile s-au făcut la temperatura camerei. Montajul experimental cuprinde un monocromator, un fotomultiplicator și o sursă de înaltă tensiune pentru fotomultiplicator, un amplificator Lock-in SR 830 (Stanford Research Systems) pentru analiza semnalului, online cu un calculator. Semnalul de luminescență este modulat cu chopperul SR 540. Ca detectori, s-au folosit fotomultiplicatoare, cu răspuns S1 sau S20, detector InGaAs.

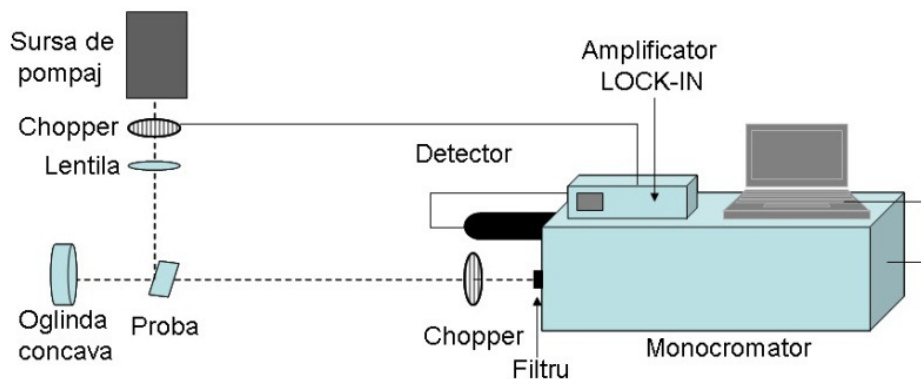


Fig. III.5: Montaj pentru măsurarea spectrelor de luminescență.

În Figura III.5 este reprezentat schematic montajul folosit pentru măsurarea spectrelor de luminescență.

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.

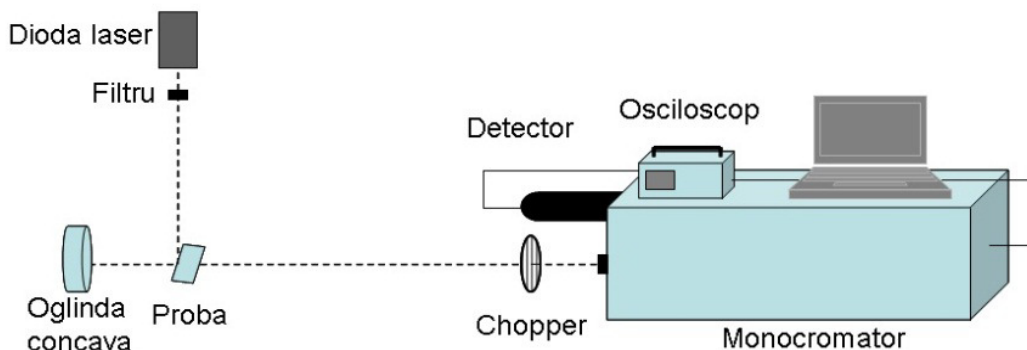


Fig. III.6: Montaj pentru măsurarea spectrelor de luminescență prin conversie superioară

În Figura III.6 este reprezentat schematic montajul folosit pentru măsurarea spectrelor de luminescență prin conversie superioară. Montajul cuprinde sursa de pompaj (dioda laser cu emisie la 980 nm), o oglinda, un monocromator, un modulator optic (chopperul SR 540), un fotomultiplicator și sursă de înaltă tensiune, un osciloscop, online cu un calculator. Ca detectori, s-au folosit fotomultiplicatoare, cu răspuns S1 sau S20. În montaj folosim și filtre corespunzătoare.

Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție au fost înregistrate folosind ca sursă de pompaj o lampă tungsten-halogen cu o temperatură a filamentului de aproximativ 3000 K.

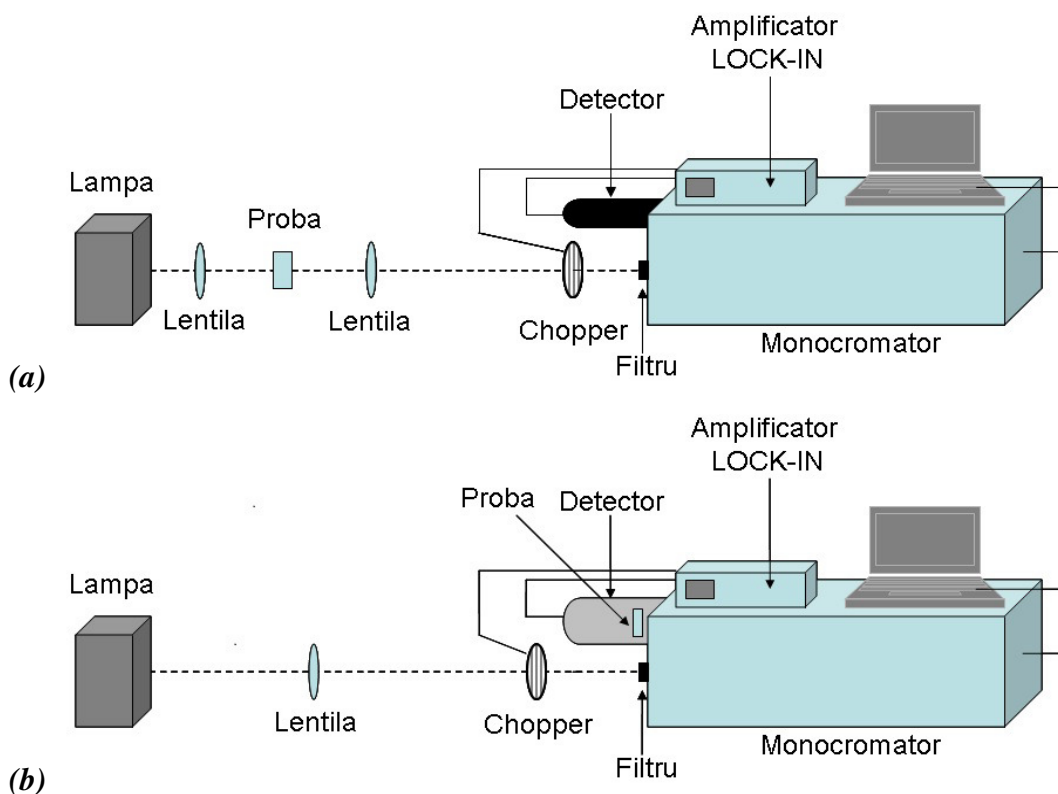


Fig. III.7: Montaje pentru măsurarea spectrelor de absorbție

În Figura III.7 (a) și (b) sunt reprezentate schematic montajele folosite pentru măsurarea spectrelor de absorbție. Pe lângă sursa de pompaj, montajul cuprinde un monocromator, un amplificator Lock-in SR 830 pentru analiza semnalului, un fotomultiplicator, lentile pentru focalizarea semnalului pe fanta de intrare a monocromatorului, un modulator optic, toate online cu un calculator care înregistrează spectrele. Diferența între cele două montaje este poziționarea probei: în montajul de la (a) proba este pusă imediat după sursa de pompaj, iar la (b) proba este pusă între detector și fanta de ieșire a monocromatorului pentru a evita astfel să înregistram și lumina din exterior.

Spectre de reflectanță difuză

Pentru probe sub forma de pulbere nu se pot măsura spectre de absorbție. Informațiile se obțin în aceste cazuri prin măsurarea spectrelor de reflectanță difuză.

Fasciculul convergent de la lampa W-halogen ajunge la lentilă, după care este focalizat pe o oglindă concavă (care are o gaură) și este proiectat perpendicular pe cuva de cuarț cu pulbere. Lumina reflectată este colectată cu o oglindă concavă și proiectată pe fanta de intrare a monocromatorului echipat cu un fotomultiplicator S-20 [III-14]. Semnalul este procesat de un amplificator lock-in. Montajul pentru măsurătorile de reflectanță difuză este prezentat în Figura III.8.

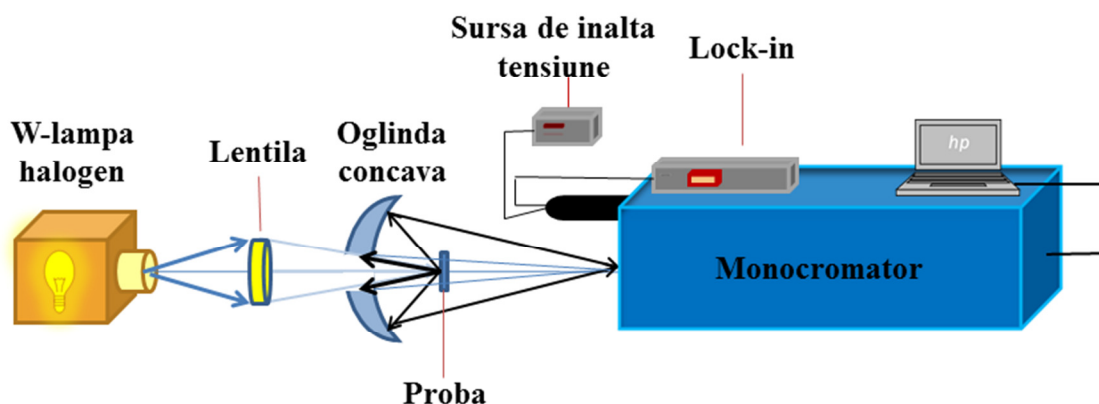


Fig. III.8: Schița montajului experimental folosit pentru măsurătorile de reflectanță difuză.

Lumina reflectată pe pereții cuvei trece prin orificiul din centrul oglinzii și nu este înregistrată. Spatele cuvei se acoperă (nu se prezintă în Figura III.8); astfel doar lumina reflectată difuz (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 înaintea monocromatorului și primește lumină albă. Măsurătorile de reflectanță difuză făcute cu un astfel de montaj înregistrează 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. Datorită condițiilor de iluminare precise, lumina absorbită de către Eu^{3+} excită luminescența proprie. În anumite cazuri

(sisteme care au emisie foarte intensă pe anumite tranziții) absorbția luminii de la lampă poate excita un nivel a cărui luminescență se vede apoi în spectrul de absorbție, dar defazat cu π .

Cinetica nivelurilor metastabile

Prin măsurarea cineticii nivelurilor metastabile aflăm timpul de viață al luminescenței (apoi eficiența cuantică), informații asupra proceselor de transfer de energie între ionii dopanți sau între ionii dopanți și gazdă. În cadrul acestei teze toate măsurătorile au fost făcute la temperatura camerei.

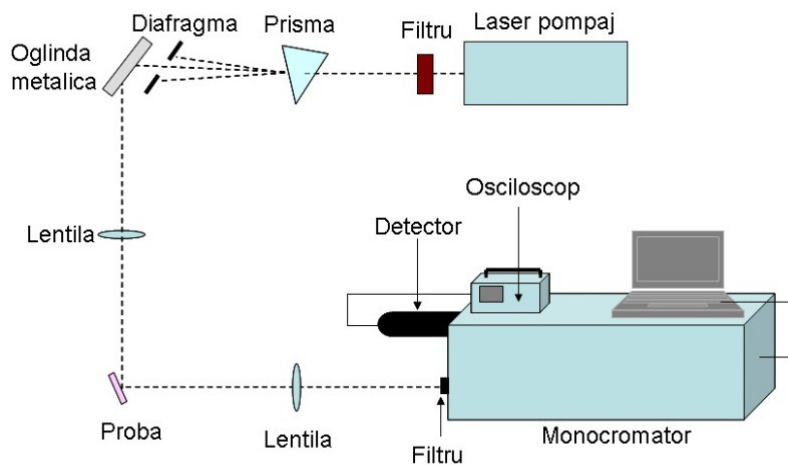


Fig. III.9: Montaj pentru măsurarea cineticii nivelurilor metastabile. Prisma se folosește pentru pompaj cu OPO (Optical Parametric Oscillator) care lasă să treacă și 1.064, 0.532 sau 0.355 μm .

În Figura III.9 este schițat montajul experimental pentru măsurarea cineticii nivelurilor metastabile. Montajul experimental conține un monocromator, un fotomultiplicator și un laser (sau OPO), analiza semnalului s-a făcut cu un osciloscop online cu un calculator. Ca detector, s-au folosit fotomultiplicatoare, cu răspuns S1 sau S20. În montaj folosim filtre corespunzătoare.

Referințe:

III-1. Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Phys. Rev. B, **70** (2004) 024107.

- III-2. H. Kumayawa, S. Annen, E. Sada, J. Mater. Science, **30** (1995) 4740.
- III-3. M. Cernea, “*Procese sol-gel cu precursori de titan*”, Editura Politehnica București (2009).
- III-4. M.P. Pechini, US Patent No. 3330697 (1967).
- III-5. M. Arima, M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., Soc., **32** (1995) 863,
- III-6. P. Durán, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, A. Bañares, C. Moure, J. Mater. Chem., **11** (2001) 1828.
- III-7. S. Kumar, G. L. Messing, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **271** (1992) 95.
- III-8. S. Kumar, G. L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2940.
- III-9. J.P.Coutures, P. Odier, C. Proust, J. Mater. Sc (1992).
- III-10. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, J Sol-Gel Sci Technol., **64** (2012) 667.
- III-11. www.panalytical.com
- III-12. J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics – 2nd ed.*, A John Wiley & Sons, Ltd Publication, ISBN 978-1-119-99836-5, (2011).
- III-13. A. F. Dăneț, *Analiza instrumentală - partea I*, Editura Universitatii din Bucuresti, ISBN 978-973-737-897-2, (2010).
- III-14. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei. O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, Romanian Reports in Physics, **62(1)** (2010)128.

Capitolul IV. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Proprietățile spectroscopice ale monocristalelor langasit, langanit și langatat dopate cu Eu^{3+}

Pulberile de langasit, langanit și langatat dopate cu europiu au fost sintetizate în laboratorul nostru din oxizi de înaltă puritate La_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Eu_2O_3 , potrivit formulelor $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $(\text{La}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ și, respectiv $(\text{La}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$.

Oxizii au fost amestecați într-o moară cu bile de agat și calcinați la 1500°C timp de 24 ore. Pulberea obținută a fost presată în paleți și cristalele au fost crescute de-a lungul axei C în creuzete de platină în atmosferă de azot, folosind metoda Czochralski. Pulberile de LGS, LGN și LGT dopate cu Eu^{3+} au fost obținute prin măcinare de monocristale.

Spectrele de reflectanță au fost măsurate utilizând montajul din Figura III.8. Lumina reflectată a fost colectată cu o oglindă concavă și proiectată pe fanta de intrare a unui monocromator Jobin Yvon-1000M echipat cu un fotomultiplicator S-20. Semnalul a fost prelucrat de un amplificator lock-in SR830 online cu un calculator. O pulbere de BaSO_4 a fost folosită ca etalon alb.

Același montaj a fost folosit pentru măsurători de luminescență, cu filtre adecvate plasate între lampă și oglindă. Spectrele de excitație au fost măsurate folosind spectrofluorometrul FluoroMax de la Horiba Jobin-Yvon, folosind un pompaj în domeniul de lungimi de undă 250-600 nm și monitorizând tranziția $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Spectrele de reflectanță ale celor trei eșantioane au fost înregistrate și comparate cu spectrul de reflectanță al etalonului alb BaSO_4 . Rezultatele sunt reprezentate în Figura IV.1. Liniile de bază ale curbelor de reflectanță difuză prezintă trei zone: în primul rând, există o creștere a reflectanței în vizibil (până la aproximativ 425 nm); urmează o zonă aproape orizontală (425-500 nm) ceea ce denotă o constantă a valorii gradului de reflectanță; în galben și roșu, există din nou o creștere a reflectanței relative. Acest comportament al liniei de bază al reflectanței relative este în acord cu culoarea ușor roșie a probelor. Defectele care conduc la colorația roșie a cristalelor din familia langasitului au fost studiate într-o serie de lucrări [IV-1 – IV-4].

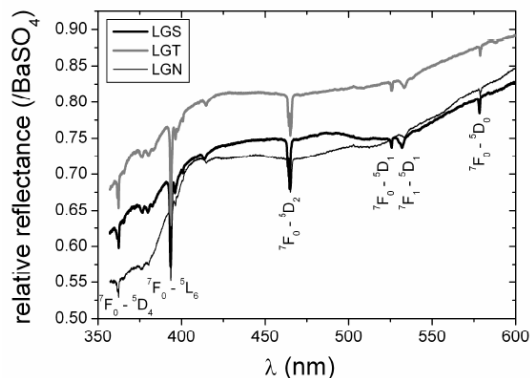


Fig. IV.1: Spectrul de reflectanță difuză al pulberilor de LGS, LGT și LGN dopate cu Eu. Cea mai mare reflexie a fost obținută pentru LGT [IV-5]

reprezentate în Figura IV.2 și tranzițiile corespunzătoare sunt identificate. Banda de transfer de sarcină (CTB = charge transfer band) $O^{2-} - Eu^{3+}$ este centrată la ~ 300 nm. Banda de pompaj cea mai eficientă este linia corespunzătoare tranziției $f-f$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (la 393 nm).

O altă linie interesantă este cea corespunzătoare tranziției $f-f$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, la 464 nm, care poate fi utilizată pentru pompaj cu diode emițătoare de lumină albastră. Intensitățile CTB a celor trei cristalele nu pot fi comparate datorită diverselor defecte de creștere, care pot induce o absorbție crescută în regiunile albastre și UV din spectru (după cum reiese din spectrele de reflectanță).

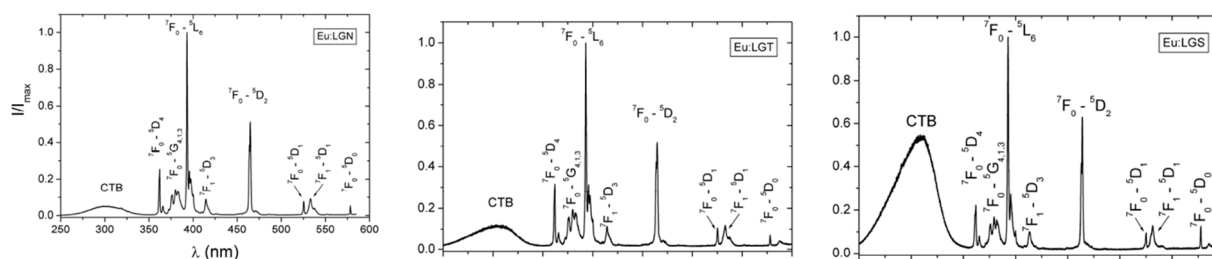


Fig. IV.2: Spectrele de excitație ale LGN, LGT și LGS dopate cu Eu. Principalele benzi de absorbție sunt identificate [IV-5]

Spectrele de luminescență ale LGS:Eu (5%), LGT:Eu (3%) și LGN:Eu (3%), măsurate în aceleași condiții la temperatura camerei, sunt reprezentate în Figura IV.3.

Spectrele LGT:Eu și LGN:Eu au ariile mai mari decât spectrul LGS:Eu, ceea ce denotă o eficiență mai mare a luminescenței pentru LGT:Eu și LGN:Eu decât pentru LGS:Eu.

Colorarea s-a dovedit a fi legată de defectele de oxigen (de neocupare, atomi interstițiali) influențate de atmosfera de creștere și compoziția creuzetului (iridiu sau platină). Liniile de absorbție ale Eu^{3+} (identificate în Figura IV.1) precum și câteva linii de emisie ale Eu^{3+} sunt suprapuse.

Liniile de absorbție provin de la nivelurile 7F_0 și 7F_1 , care sunt populate în mod semnificativ la temperatura camerei.

Spectrele de excitație la toate probele sunt

Tranzițiile luate în considerare au fost ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, \dots, 4$), a căror contribuție la aria spectrului sunt dominante.

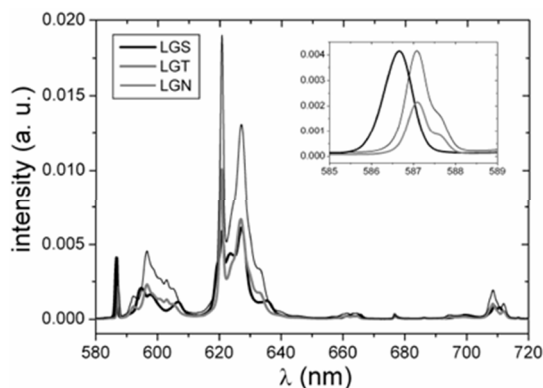


Fig. IV.3: Spectrele de luminescență ale LGS, LGT și LGN dopate cu Eu.
Inset: tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ [IV-5]

Deplasarea liniei ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ spre roșu în LGT:Eu și LGN:Eu (așa cum se vede în medalionul din Figura IV.3) reprezintă o mai mare covalență a legăturii Eu - O la LGT și LGN.

Concluzii

Pulberile obținute din monocristale de LGS, LGT și LGN dopate cu Eu au fost studiate prin diferite metode spectroscopice, în scopul de a estima posibilitățile lor ca fosfori cu emisie în roșu. Din spectrele de excitație, benzile principale de pompaj sunt banda de transfer de sarcină (~300 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 nm) și ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm); ultimele două pot fi utilizate pentru pompaj cu diode luminescente.

Spectrele de reflectanță au pus în evidență, pe lângă liniile de absorbție ale Eu^{3+} , efectul defectelor punctuale ale gazdelor, care induc colorarea lor roșie.

Nanocristale de langasit dopate cu Eu^{3+} obținute prin metoda Pechini modificată

Toate substanțele chimice pe care le-am folosit, azotat de lantan hexahidrat (Fluka, 499%), europiu (III) nitrat (III) pentahidrat (Aldrich, 99,9%), azotat de galiu hidrat (Alfa Aesar, 99,999%), acid citric anhidruu (CA, Riedel-de Haën), etilenglicol (EG, Riedel-de Haën), și

tetraetilortosilicat (TEOS, Fluka) au fost folosite ca atare, fără altă purificare. Nanoparticule de langasit dopate cu Eu^{3+} (5%) au fost sintetizate după o metodă Pechini modificată: nitratii de lantan, galiu și europiu, corespunzători stoichiometriei $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, au fost dizolvați în etilenglicol, apoi s-a adăugat acid citric, într-un raport molar ioni metalici:CA:EG de 1:2:20. După adăugarea prin picurare de TEOS, procesul de poliesterificare a fost efectuat la 135°C timp de 10 ore. Rășina maro-închisă a fost arsă la 400°C , timp de 2 ore și apoi calcinată în aer, timp de 5 ore, la 750°C , 800°C , 900°C , și respectiv la 1000°C .

Difracție de raze X - XRD

Difractometrul Rigaku MiniFlexII cu radiația $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) a fost folosit pentru a obține datele de difracție de raze X ale pulberilor, și softul Rigaku PDXL pentru a determina valorile dimensiunilor medii ale cristalitelor.

Difractogramele de raze X ale probelor tratate sunt ilustrate în Figura IV.4. Se poate observa formarea incompletă a rețelei de LGS la 750°C (Figura IV.4 (b)), tiparul XRD indică maximele principale ale fazei de LGS și o fază amorfă importantă. Pentru proba de LGS:Eu (5%) tratată la 800°C , pe lângă liniile specifice fazei de langasit, se observă și o linie de difracție (marcată cu cerculeț în Figura IV.4 (c)), atribuită Ga_2O_3 .

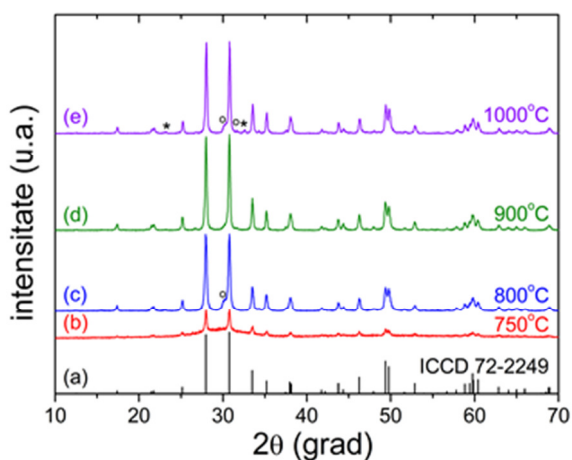


Fig. IV.4: Difractogramele de raze X ale nanopulberilor de LGS:Eu tratate timp de 5 ore la diferite temperaturi: 750°C (b); 800°C (c); 900°C (d); 1000°C (e), comparate cu tiparul standard pentru $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (ICDD 72-2249) (a) [IV-6].

Pentru proba tratată la 900°C (Figura IV.4 (d)) sunt observate numai liniile de difracție ale fazei de langasit pure. După un tratament termic la o temperatură mai ridicată (1000°C), datele de difracție de raze X (Figura IV.4 (e)) arată că faza de langasit rămâne majoritară (ICDD 72-2249), dar apar și alte linii de difracție aparținând probabil fazelor de LaGaO_3 (perovskit) (ICDD 24-1102) (marcate cu steluță) și Ga_2O_3 (ICDD 41-1103) (marcate cu cerculeț).

Valorile dimensiunilor cristalitelor variază de la 33 nm (pentru proba tratată la 800°C) până la 42 nm (proba tratată la 1000°C).

Domeniul de coerență a fost calculat ținând seama de linia de difracție (111) ($2\theta \approx 28^\circ$), folosind formula lui Scherrer.

Difuzia dinamică a luminii - DLS

Măsurătorile de difuzie dinamică a luminii (DLS) pe probele de LGS:Eu dispersate în etanol, folosind un tratament cu ultrasunete timp de 1 oră, s-au făcut cu echipamentul Beckman Coulter N4PLUS.

Proba tratată termic la 750°C prezintă dimensiunea medie a particulelor de 1159 nm, cu deviația standard (SD) 489 nm. Proba tratată la 800°C conține particule cu dimensiunea medie de 507 nm (SD = 149 nm). Pentru probele tratate la 900°C și 1000°C, dimensiunea medie a particulelor determinate din măsurătorile DLS este de 527 nm (SD = 124 nm) și, respectiv, 667 nm (SD = 204 nm) [IV-6].

O comparație a rezultatelor DLS și datele obținute cu XRD folosind formula lui Scherrer releva tendința particulelor de a forma aglomerări.

Transformata Fourier în infraroșu – FTIR

Spectrul FTIR a fost înregistrat în domeniul 4000-400 cm^{-1} (în KBr) pe spectrofotometrul Bruker TENSOR 27.

Spectrele FTIR pentru probele tratate termic la 400°C și pentru celelalte, obținute la temperaturi mai ridicate, sunt reprezentate în Figura IV.5. Spectrul infraroșu al probei obținute la 400°C (Figura IV.5 (a)) este dominat de patru benzi de vibrație în domeniul 1500 - 850 cm^{-1} atribuite prezenței grupelor C = O și C - H provenite de la molecule organice năse, precum și pentru

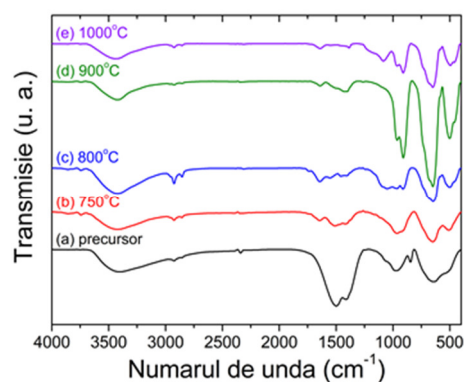


Fig. IV.5: Spectrele FTIR ale precursorului (a) și probelor de LGS:Eu tratate termic obținute printr-o metoda Pechini modificată [IV-6].

vibrațiile carbonatului [IV-7].

Pentru pulberile oxidice tratate termic la temperaturi mai mari, aceste benzi scad în intensitate sau dispar. Spectrele FTIR ale pulberilor tratate termic (Figura IV.5 (b) - (e)) sunt caracterizate prin apariția unor vibrații specifice fazei de langasit. Există mai multe benzi largi și intense situate sub 965 cm^{-1} atribuite diferitelor moduri de vibrație ale legăturilor metal - oxigen.

Dacă temperatura de tratament termic este mărită, aceste benzi de vibrație tind să devină mai intense și mai clare ca o consecință a îmbunătățirii cristalinității.

Spectre de reflectanță difuză

Spectrele de reflectanță difuză măsurate pe probele tratate termic sunt date în Figura IV.6. Pentru comparație, spectrul de reflectanță pentru LGS:Eu³⁺ de volum (“bulk”) este inclus în Figura IV.6. Spectrele de reflectanță difuză sunt înclinate spre lungimi de undă mai mici din cauza unor defecte ce implică oxigenul [IV-1, IV-2, IV-8].

Odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, a fost observată schimbarea ariilor benzilor de absorbție ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ ($J = 0, \dots, 4$) și a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

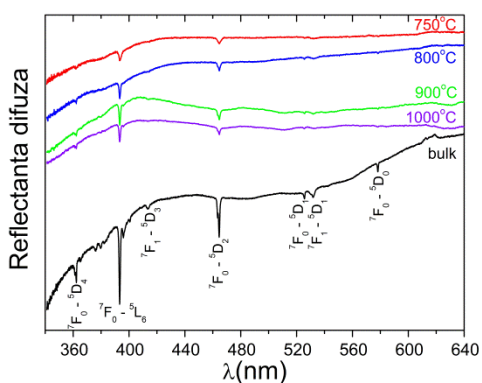


Fig. IV.6: Spectrele de reflectanță difuză ale pulberilor de LGS dopate cu Eu tratate la diferite temperaturi. Pozițiile principalelor benzi de absorbție sunt indicate. Pentru o mai bună claritate, curbele de reflectanță difuză sunt deplasate pe scala verticală. Pentru comparație, spectrul de reflectanță difuză al probei de LGS:Eu de volum este de asemenea arătat [IV-6].

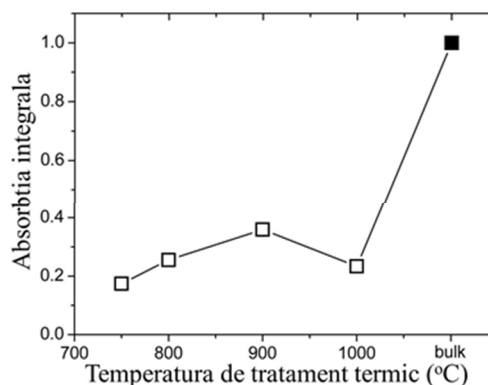


Fig. IV.7: Absorbția integrală (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$) în unități ale absorbției materialului de volum, în funcție de temperatura de tratament termic. Liniile drepte sunt numai ca ghidaj pentru ochi [IV-6].

Cele mai intense benzi de absorbție ale Eu^{3+} sunt observate în proba de volum, deși concentrația de Eu^{3+} este practic aceeași atât în probele nano cât și în proba de volum.

Dependența de temperatura de tratament termic a ariei tranziției ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_4$ din spectrul de absorbție este prezentată în Figura IV.7. Aria acestei benzi de absorbție a crescut când temperatura de tratament termic a crescut până la 900°C apoi a scăzut. În această figură liniile drepte sunt numai ca ghidaj pentru ochi.

Spectre de luminescență

Luminescența probelor a fost excitată cu lampa de Xe-Hg cu filtre adecvate, la aproximativ 365 nm (tranziția ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$). Montajul experimental pentru măsurătorile de luminescență conține un monocromator Horiba Jobin-Yvon (model 1000MP) un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lockin SR830 on-line cu un calculator. Pentru măsurătorile de cinetică a luminescenței, luminescența a fost excitată cu OPO Rainbow (Quantel) la 465 nm (tranziția ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ a Eu^{3+}) și înregistrate pe un osciloscop Tektronix 2024. Montajul experimental pentru măsurătorile de reflectanță difuză a fost descris în lucrarea [IV-5]. Toate măsurătorile au fost făcute la temperatura camerei.

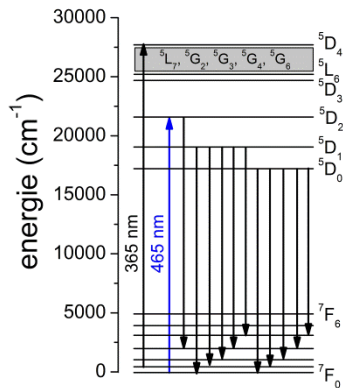


Fig. IV.8: O parte din schema nivelurilor de energie ale Eu^{3+} în LGS. Săgețile verticale descendente reprezintă tranzițiile de emisie ce se observă în spectrul de luminescență prezentat în Fig. IV.6. Săgețile ascendente reprezintă lungimile de undă la care se face pompajul [IV-6].

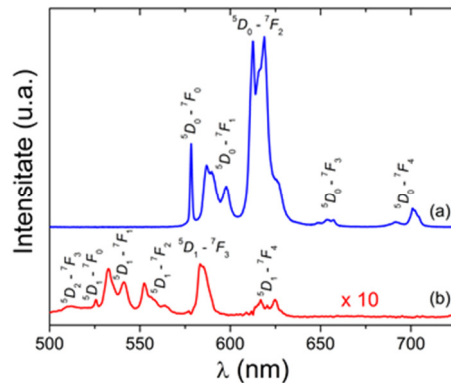


Fig. IV.9: Spectrul de luminescență al nanopulberilor de LGS:Eu tratate la 900°C . (a) liniile de luminescență ${}^5\text{D}_1$ (${}^5\text{D}_2$) sunt eliminate prin alegerea potrivită a fazei amplificatorului lockin; (b) liniile ${}^5\text{D}_0$ sunt eliminate. Tranzițiile ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{5,6}$ nu sunt prezentate din cauza intensității lor foarte scăzute. Lungimea de undă de excitație este 365 nm [IV-6].

În domeniul spectral prezentat în Figura IV.9 (500 - 725 nm), pe lângă liniile de luminescență provenite de pe nivelul 5D_0 , liniile de pe 5D_1 și 5D_2 sunt de asemenea prezente.

Diferența de energie între nivelurile 5D_0 și 7F_6 este de aproximativ 12000 cm^{-1} , în timp ce diferența între 5D_1 și 5D_0 și între 5D_2 și 5D_1 sunt mult mai mici: ~ 1700 și respectiv 2500 cm^{-1} .

Prin urmare, ne așteptăm la un timp de viață mai lung pentru 5D_0 în comparație cu 5D_1 și 5D_2 . Aceste diferențe mari permit, printr-o alegere convenabilă a fazei amplificatorului lockin, separarea spectrelor de luminescență dintre 5D_0 și 5D_1 (5D_2), așa cum se arată în Figura IV.9. Tranzițiile observate sunt prezentate în schema de niveluri energetice ale Eu^{3+} (Figura IV.8).

Spectrele de luminescență ale nanopulberilor de LGS tratate la diferite temperaturi corespunzătoare tranzițiilor $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0,1,2,3,4$) sunt prezentate în Figura IV.10.

Liniile de luminescență pentru $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ nu sunt prezentate ca urmare a intensității lor scăzute. Forma spectrului de luminescență al probei tratate la 750°C diferă de celelalte datorită prezenței fazei amorfe.

Cele mai importante modificări morfologice au loc între 750°C și 800°C , prezentate de difractogramele de raze X. Deși cristalele de langasit sunt parțial dezordonate, doar un singur centru de luminescență al Eu^{3+} (sau "cuasi-centru" [IV-9]), se observă, în comparație cu LGT și LGN [IV-10, IV-11].

Intensitățile integrale (aria de sub spectrele de luminescență) măsurate în condiții similare pentru probele tratate la diferite temperaturi sunt prezentate în Figura IV.11. Intensitatea integrală crește atunci când temperatura de tratament termic crește de la 750°C până la 900°C , și apoi scade.

Cu creșterea temperaturii de tratament termic, pot apărea o serie de procese: îmbunătățirea cristalinității; îndepărtarea impurităților adsorbite (de pe suprafață); modificări ale indicelui de refracție efectiv [IV-12, IV-13], ca urmare a aglomerării nanoparticulelor, modificând probabilitățile radiative (pentru tranzițiile de dipol electric și magnetic); transformarea parțială a fazei de langasit în alte faze (de exemplu, LaGaO_3) pentru temperaturi de tratament termic ridicate; modificări ale absorbției "efective" a radiației de pompaj de către Eu^{3+} ; creșterea ecranării radiației de pompaj UV datorită centrilor de culoare [IV-6].

Dependența temperaturii de tratament termic a intensității luminescenței integrale (Figura IV.11) prezintă aceeași tendință ca cea a absorbției integrale (tranziția $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$) prezentată în Figura IV.7. Considerând că absorbția efectivă a radiației de pompaj este o funcție monotonă a

absorbției estimate din spectrul de reflectanță difuză, putem corela dependența temperaturii de tratament termic a absorbției integrale și luminescenței integrale.

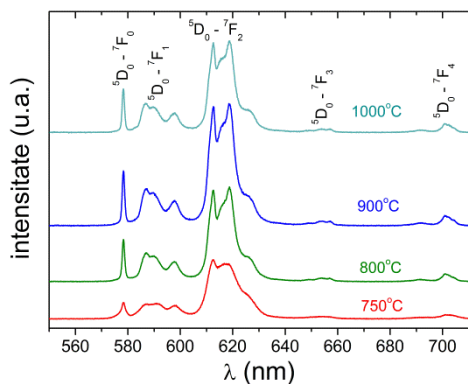


Fig. IV.10: Spectrele de luminescență ale pulberilor de LGS dopate cu Eu tratate la diferite temperaturi (numai liniile $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$). Tranzițiile $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ nu sunt prezentate datorită intensității lor foarte scăzute. Lungimea de undă de excitație este 365 nm [IV-6].

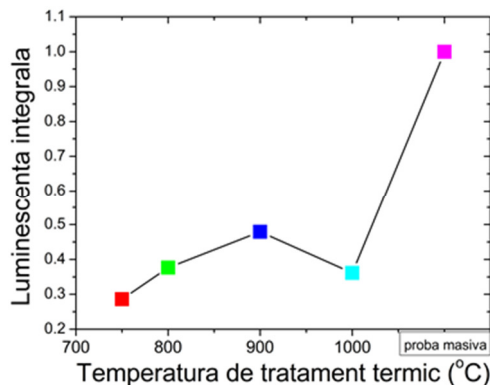


Fig. IV.11: Intensitatea integrală a spectrelor de luminescență în funcție de temperatura de tratament termic în unități ale luminescenței probei de volum. Liniile drepte sunt numai ca ghidaj pentru ochi [IV-6].

Crescând temperatura de tratament termic, liniile de emisie devin mai înguste din cauza scăderii dezordinii. Pentru a ilustra asta, am ales linia de emisie $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a cărei lărgime la semi-înălțime (FWHM) este prezentată în Figura IV.12.

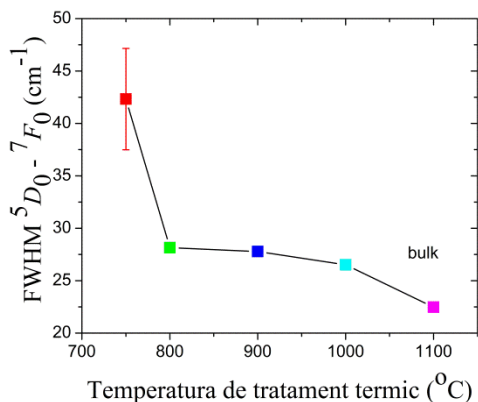


Fig. IV.12: Dependența temperaturii de tratament termic a lărgimii liniei de emisie $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (FWHM). Liniile drepte sunt numai ca ghidaj pentru ochi [IV-6].

$\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ [IV-14].

Cea mai mare schimbare are loc când temperatura de tratament termic crește de la 750°C la 800°C, reflectând cristalizarea completă a nanopulberilor de LGS.

O slabă deplasare spre albastru a centrului acestei linii este de asemenea notată (Figura IV.13). Această deplasare spre albastru poate fi interpretată ca o slabă reducere a covalenței legăturilor

Vom explica barele de erori cele mai mari din Figura IV.12 și Figura IV.13 pentru proba tratată termic la 750°C ca produse de suprapunerea emisiei Eu^{3+} în fază cristalină cu emisia Eu^{3+} în fază amorfă.

Am estimat FWHM și poziția centrului liniei de emisie ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ a Eu^{3+} în fază cristalină, dar fitarea nu a fost foarte stabilă. Oricum, tendința manifestată este foarte clară.

Factorul de asimetrie R_2 , definit ca raportul între aria tranziției de dipol electric “hipersensibile” ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ și aria tranziției de dipol magnetic ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, exprimă schimbările simetriei din vecinătățile Eu^{3+} și modificarea covalenței, și, deoarece atât tranziția de dipol electric, cât și cea de dipol magnetic depind de indicele de refracție, R_2 simte deasemenea modificările indicelui de refracție [IV-15, IV-16].

Deoarece pentru nano-pulberi indicele de refracție "efectiv" ar putea fi mai mic decât cel pentru materialul de volum [IV-12], în scopul de a compara diferite materiale (în cazul nostru, nano-pulberi și material de volum), a fost introdus un factor de asimetrie "corectat" R'_2 [IV-17].

$$R'_2 = F(n)R_2 = \frac{9n_{eff}^2}{(n_{eff}^2 + 2)^2} R_2 \quad (\text{IV.1})$$

unde n_{eff} este indicele de refracție “efectiv” definit ca $n_{eff} = xn_{LGS} + (1-x)n_{aer}$ unde x este factorul de umplere (fracția din spațiul ocupat de nanoparticulele de LGS) [IV-12].

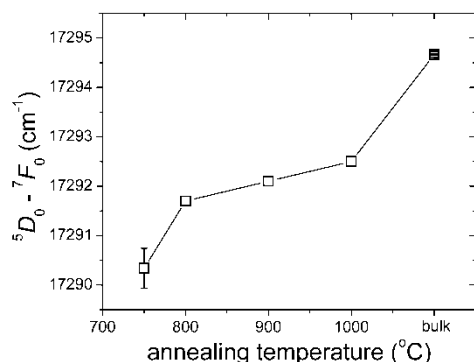


Fig. IV.13: Deplasarea spre albastru a centrului liniei de emisie ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Liniile drepte sunt numai un ghidaj pentru ochi. [IV-6]

Cinetica luminescenței

Am măsurat cinetica a trei niveluri luminescente ale Eu^{3+} în nanopulberile de LGS: ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_2$. Rezultatele sunt prezentate în Figurile IV.14-16.

Factorul de umplere nu este cunoscut, dar unele considerații cu privire la acesta ar putea fi făcute prin compararea timpului de viață măsurat și cel radiativ al nivelului ${}^5\text{D}_0$ (estimat din spectrul de luminescență), așa cum vom vedea mai jos.

Diferențele de energie între aceste niveluri și nivelul inferior următor sunt diferite (Figura IV.9): $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$ între ${}^5\text{D}_0$ și ${}^7\text{F}_6$, $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ între ${}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_0$ și $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ între ${}^5\text{D}_2$ și ${}^5\text{D}_1$. Nivelul ${}^5\text{D}_0$ nu este implicat în procese de relaxare încrucișată, în timp ce ${}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_2$ sunt. Prin urmare, variind temperatura de tratament termic, ne așteptăm la un comportament diferit al cineticii acestor niveluri.

Curbele de dezexcitare neexponențiale au fost fitate cu expresia multiexponențială:

$$I(t) = \sum_i^n A_i \exp(-t/\tau_i) \quad (\text{IV.2})$$

și timpilor de viață experimentali (ai eficienței) (dați în Tabelul IV.1 și în medalioanele din Figurile IV.14-16) au fost calculați cu ecuația IV.3:

$$\tau_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^n A_i \tau_i / \sum_{i=1}^n A_i \quad (\text{IV.3})$$

Cinetica luminescenței nivelului ${}^5\text{D}_0$ pentru probele de nanolangasit tratate la diferite temperaturi și pentru materialul de volum este dată în Figura IV.14.

Timpul de creștere observat rezultă din condițiile de pompaj (la 465 nm, în ${}^5\text{D}_2$) și este dat de timpul de viață al nivelurilor intermediare ${}^5\text{D}_2$ și ${}^5\text{D}_1$.

Dependența de temperatura de tratament termic a timpilor de viață este arătată în medalion și valorile lor sunt date în Tabelul IV.1.

Cea mai mare valoare (1591 μs) a fost obținută pentru proba tratată la 750°C, care nu este complet cristalizată, și cea mai mică (1098 μs), pentru proba de volum. Pentru nanopulberile de langasit tratate la 800°C, 900°C și 1000°C, timpul de viață este practic același ($\sim 1250 \mu\text{s}$).

Nivelul ${}^5\text{D}_0$ nu este implicat în procese de relaxare încrucișată și diferența între ${}^5\text{D}_0$ și ${}^7\text{F}_6$ este prea mare pentru a fi acoperită de fononii langasitului [IV-18]. Ca rezultat al sintezei umede, prezența impurităților adsorbite, precum OH⁻, caracterizate prin energii de vibrație foarte ridicate, se observă în spectrele FTIR (Figura IV.5) ale nanopulberilor de langasit, dar intensitatea benzilor lor de absorbție scade la temperaturi mai mari de tratament.

Îndepărtarea impurităților adsorbite ar implica creșterea timpului de viață măsurat cu creșterea temperaturii de tratament termic, dar se observă situația opusă.

Considerăm că scăderea timpului de viață măsurat de la 1591 μs (proba tratată termic la 750°C) la 1259 μs (proba tratată la 800°C) se datorează cristalizării pulberilor parțial amorfe care modifică probabilitatea tranziției radiative.

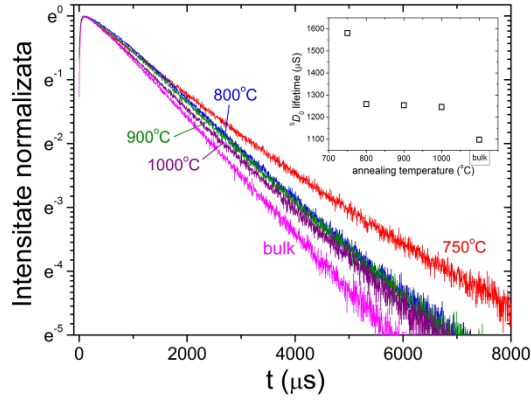


Fig. IV.14: Cinetica luminescenței nivelul 5D_0 în nanopulberile de LGS: Eu^{3+} tratate termic la diferite temperaturi. Pentru comparație, cinetica luminescenței nivelului 5D_0 în materialul de volum de LGS este inclusă. Lungimea de undă de excitație: 465 nm [IV-6].

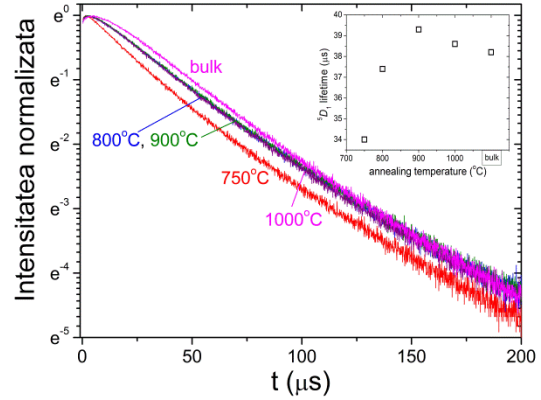


Fig. IV.15: Cinetica luminescenței nivelul 5D_1 în nanopulberile de LGS: Eu^{3+} tratate termic la diferite temperaturi. Pentru comparație, cinetica luminescenței nivelului 5D_1 în materialul de volum de LGS este inclusă. Medalion: timpul de viață al lui 5D_1 în funcție de temperatura de tratament termic. Lungimea de undă de excitație: 465 nm [IV-6].

Scăderea timpului de viață de la 1246 μs (temperatura de tratament 1000°C) la 1098 μs (proba de volum) poate fi legată de creșterea indicelui de refracție efectiv și de îmbunătățirea simetriei locale ca urmare a tranziției nanopulberi - material de volum.

Timpul de viață radiativ pentru nivelul 5D_0 poate fi obținut din spectrul de luminescență corectat pentru sensibilitatea spectrală a aparaturii experimentale [IV-19, IV-20]:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = n^3 A_0^{md} (^5D_0 \rightarrow ^7F_1) \frac{aria\ totala}{aria(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \quad (IV.4)$$

“aria totală” fiind aria spectrului de luminescență corespunzătoare tranzițiilor $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

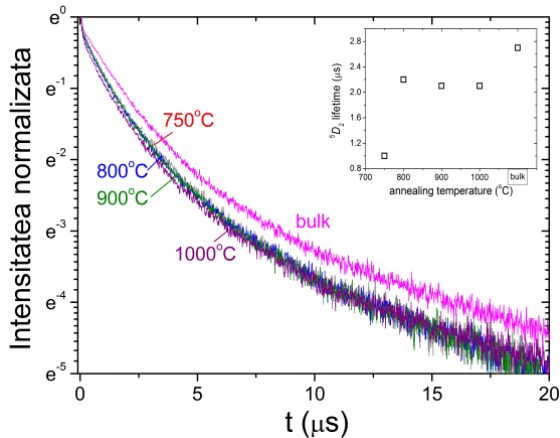


Fig. IV.16: Cinetica luminescenței nivelul 5D_2 în nanopulberile de LGS: Eu^{3+} tratate termic la diferite temperaturi. Pentru comparație, cinetica luminescenței nivelului 5D_2 în materialul de volum de LGS este inclusă. Medalion: timpul de viață al lui 5D_2 în funcție de temperatura de tratament termic. Lungimea de undă de excitație: 465 nm [IV-6].

Tabelul IV.1: Timpii de viață măsurați (în μs) ai nivelurilor 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 ai Eu^{3+} , timpul de viață radiativ estimat al lui 5D_0 , indicii de refracție efectivi maximi, și factorul de umplere maxim pentru nanopulberile de LGS tratate termic la diferite temperaturi și pentru LGS bulk.

Temperatura de tratament termic ($^{\circ}\text{C}$)	$\tau_{\text{exp}}({}^5D_0)$	$\tau_{\text{rad}}({}^5D_0)$	$\tau({}^5D_1)$	$\tau({}^5D_2)$	$n_{\text{eff}}^{\text{max}}$ maxim	Factorul de umplere maxim
750	1581	1041	34.0	1.0	1.66	0.73
800	1259	1154	37.4	2.2	1.85	0.94
900	1254	1183	39.3	2.1	1.87	0.96
1000	1246	1144	38.6	2.1	1.85	0.94
Bulk	1098	1118	38.2	2.7	1.908	1

În general, $\tau_{\text{rad}} \geq \tau_{\text{exp}}$. Valoarea timpului de viață radiativ al nivelului 5D_0 în materialul de volum, estimată din spectrul de luminescență, cu indicele de refracție $n({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 1.908$ [IV-21], este foarte apropiată (dar mai mare) față de cea măsurată, așa cum ne așteptam. Presupunând același indice de refracție pentru nanopulberi, se observă situația opusă (Tabelul IV.1). Această situație poate fi explicată printr-un indice de refracție efectiv mai mic (decât pentru materialul de volum) [IV-12, IV-18]. Valoarea maximă, $n_{\text{eff}}^{\text{max}}$, a indicelui de refracție efectiv este aleasă pentru a asigura $\tau_{\text{rad}}({}^5D_0) = \tau_{\text{exp}}({}^5D_0)$, pentru nanopulberile tratate termic la diferite temperaturi (Tabelul IV.1). Factori de umplere mult mai mici (0.55 - 0.58) au fost calculați în nanoparticule de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [IV-19].

Cinetica luminescenței nivelului 5D_1 în nanopulberile de LGS tratate termic la diferite temperaturi și în materialul de volum este prezentată în Figura IV.15. Timpul de creștere observat este dat de durata de viață a nivelului 5D_2 în care pompăm. Forma cineticii luminescenței este aproape exponențială. Valorile timpilor de viață măsurați calculați, sunt dați în Tabelul IV.1 și reprezentați în medalion. Durata de viață, în domeniul zecilor de microsecunde, crește de la 34 μs (temperatura de tratament termic 750°C) până la 39 μs (temperatura de tratament 900°C) și apoi scade încet. Luând în considerare diferența de energie de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, atât fononii langasitului gazdă, cât și vibrațiile impurităților adsorbite controlează cinetica luminescenței nivelului 5D_1 .

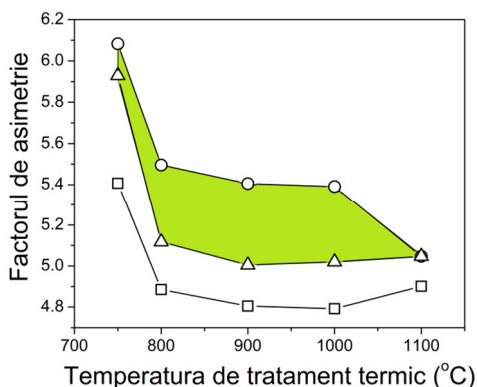


Fig. IV.17: Factorul de asimetrie $R_2(R'_2)$ în funcție de temperatura de tratament termic. Pătrate: măsurat din spectrele de luminescență (R_2); triunghiuri: factorul de asimetrie corectat (R'_2) folosind valorile maxime n_{eff}^{max} ale indicilor de refracție efectivi dați în Tabelul IV.1; cercuri: factorul de asimetrie corectat folosind corecția maximă $F(1.42)=1.125$ [IV-6]

În spectrele FTIR (Figura IV.5) benzile de absorbție intense metal-oxigen la $\sim 965 \text{ cm}^{-1}$ se observă începând cu temperatura de tratament de 800°C . De asemenea, spectrul Raman se prelungește până la 866 cm^{-1} (oscilații de “întindere” Si-O) [IV-22]. În plus, prezența proceselor de relaxare încrucișată (${}^5\text{D}_1, {}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^7\text{F}_3$) [IV-23] contribuie la depopularea neradiativă a nivelului ${}^5\text{D}_1$. Nu am calculat timpii de viață radiativi ai nivelurilor ${}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_2$, dar sunt în domeniul milisecundelor [IV-15].

Cinetica luminescenței nivelului ${}^5\text{D}_2$ este prezentată în Figura IV.16. În acest caz, nu se observă niciun timp de creștere deoarece ${}^5\text{D}_2$ este pompat direct; timpul de viață experimental este în domeniul microsecundelor, deși diferența de energie este mai mare ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) și forma decay-ului nu este exponențială. Având în vedere concentrația relativ mare de Eu^{3+} (5%), considerăm că cinetica este controlată de procese de relaxare încrucișată foarte eficiente: (${}^5\text{D}_2, {}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1, {}^7\text{F}_{4,5}$) și (${}^5\text{D}_2, {}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0, {}^7\text{F}_6$) [IV-24 – IV-26]. Procesele de relaxare încrucișată asistate de fononi sunt deasemenea posibile datorită energiei mari a fononilor [IV-27].

Măsurând cinetica luminescenței a celor trei niveluri metastabile (${}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_2$), sunt întâlnite trei situații diferite: (i) cinetica nivelului ${}^5\text{D}_0$ este în principal radiativă și simte modificările indicelui de refracție efectiv; (ii) timpul de viață al lui ${}^5\text{D}_1$ este controlat în principal de fononii gazdei și într-o oarecare măsură de vibrațiile impurităților adsorbite; (iii) timpul de viață al lui ${}^5\text{D}_2$ este controlat de procesele de relaxare încrucișată foarte eficiente și de fononi.

Discutăm acum dependența temperaturii de tratament termic a factorului de asimetrie R_2 (R'_2). Deoarece factorii de umplere efectivi pentru nanopulberile de LGS nu sunt cunoscuți, am estimat doar valorile maxime (Tabelul IV.1). Un calcul simplu arată că pentru o valoare a factorului de umplere de $x \cong 0.46$ ($n_{eff} \approx 1.42$) corecția $F(n_{eff}) = 9n_{eff}^2 / (n_{eff}^2 + 2) \approx 1.125$ este maximă. Pentru $n_{LGS} = 1.908$ (LGS bulk), $F(1.908) = 1.030$. De aceea, pentru nanopulberile de

LGS, $1.42 < n_{eff} < n_{eff}^{max}$. Dependența factorului de asimetrie de temperatura de tratament termic așa cum a fost măsurată din spectrele de luminescență (R_2) precum și a factorului de asimetrie corectat R'_2 în mai multe ipoteze, este schițat în Figura IV.17. Pătratele reprezintă dependența de temperatura de tratament termic a lui R_2 .

Factorul de asimetrie corectat (R'_2), folosind valorile maxime n_{eff}^{max} ale indicelui de refracție efectiv, date în Tabelul IV.1, este reprezentat cu triunghiuri. Factorul de asimetrie corectat folosind corecția maximă $F(1.42) = 1.125$ este reprezentat prin cercuri. Dependența efectivă a lui R'_2 este plasată undeva în zona verde, între triunghiuri și cercuri, mai aproape de triunghiuri, deoarece factorii de umplere mici, precum 0.46, par a fi foarte puțin probabili.

Concluzii

Nanopulberile de LGS:Eu au fost sintetizate printr-o metoda Pechini sol-gel modificată și tratate termic la temperaturi cuprinse între 750°C și 1000°C. Analiza XRD arată că temperatura optimă de tratament termic este de 900°C; pentru temperaturi mai mari, încep să apară în difractograme faze parazite. Spectrele FTIR pun în evidență eliminarea treptată a impurităților adsorbite și formarea grupurilor funcționale caracteristice lanșitului.

Dependența absorbției integrale a probelor de temperatura de tratament termic (tranzitia ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$) prezintă o strânsă asemănare cu dependența de temperatură a emisiei integrale; acest lucru poate duce la concluzia că factorul principal care influențează intensitatea emisiei este absorbția în probă a luminii cu care pompăm. În nanopulberile de LGS:Eu, emisia maximă a fost obținută la proba tratată la 900°C.

Măsurând cinetica luminescenței nivelurilor metastabile ale Eu^{3+} , 5D_0 , 5D_1 și 5D_2 , au fost observate comportamente diferite: (i) timpul de viață al lui 5D_0 este în principal radiativ; (ii) timpul de viață al lui 5D_1 este controlat de procese multifononice; (iii) procesele de relaxare încrucișată domină cinetica luminescenței lui 5D_2 .

Monocristalul de langanit dopat cu Eu^{3+}

Difracția de raze X

În Figura IV.18 este prezentată difractograma de raze X pentru cristalul de LGN:Eu pentru care se observă faza de langanit pură (cu roșu). Pentru comparație sunt date și difractogramele de raze X pentru pulberile de LGN dopat cu Eu obținut prin metoda Pechini modificată, tratate termic la 800°C (albastru) și 1000°C (verde).

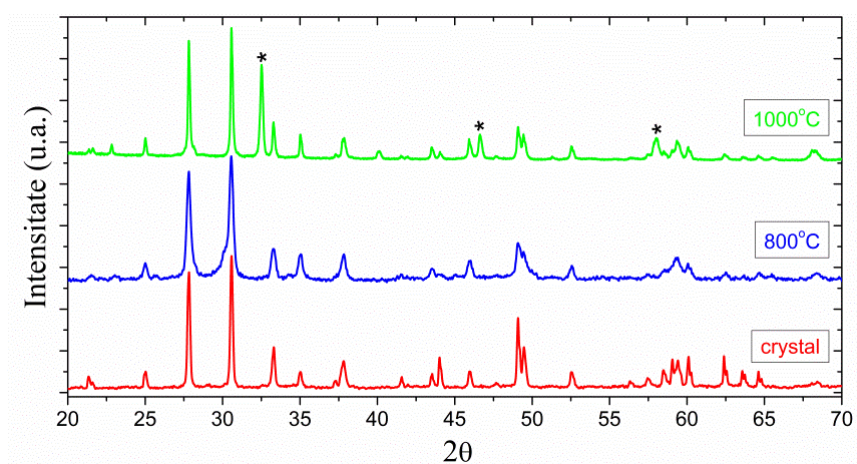


Fig. IV.18: Difractograma de raze X pentru LGN:Eu cristal și LGN:Eu obținute prin metoda Pechini [IV-28]

Spectrul de luminescență

În Figura IV.19 este prezentat spectrul de luminescență pe cristalul de LGN dopat cu Eu. Se observă principalele tranziții din domeniul vizibil.

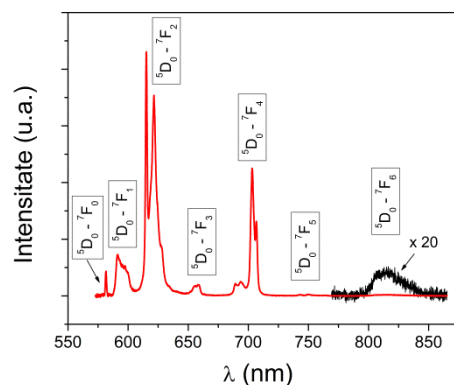


Fig. IV.19: Spectrul de luminescență pentru cristalul LGN:Eu (orientare după axa C)

Cea mai intensă tranziție este ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de la 620 nm și cea mai slabă este ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ de la 820nm.

Nanocristale de langanit dopate cu Eu^{3+} obținute prin metoda sol-gel

Pulberea de LGN dopată cu Eu (3%) a fost obținută utilizând metoda citrat sol-gel [IV-29 – IV-31]. Pentru prepararea nanoparticulelor, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Nb(OH)_5$ și acid citric au fost folosite ca precursori, în raportul corespunzător. Mai întâi, $Nb(OH)_5$ a fost sintetizat prin dizolvarea completă a Nb_2O_5 în HF, urmată de adăugarea de amoniac. Pulberea albă de $Nb(OH)_5$ a fost apoi dizolvată într-o soluție apoasă de acid citric. Solul rezultat a fost agitat până s-a ajuns la o soluție clară. Apoi, un amestec apos care conține nitrați de La^{3+} , Ga^{3+} și Eu^{3+} a fost adăugat la sistemul Nb-citrat, cu amestecare continuă. Soluția finală a fost agitată timp de încă 1 oră, la 80°C, până s-a format un gel foarte vâcos. Coloidul maro-galben a fost uscat la 110°C, și apoi calcinat în aer, la temperaturi cuprinse între 700°C și 1000°C.

Măsurătorile de difracție de raze X au fost efectuate cu ajutorul unui difractometru Shimadzu 6000 ($CuK\alpha$). Luminescența LGN:Eu a fost excitată cu ajutorul unei lampi ScienceTech Xe-Hg 350-W cu filtre adecvate. Spectrele de luminescență au fost măsurate la temperatura camerei folosind un monocromator Horiba Jobin-Yvon 1000M, un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lock-in SR830 de la Stanford Research Systems. Pentru măsurătorile de cinetică a luminescenței, luminescența a fost excitată cu armonica a II-a a laserului Nd-YAG. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

În Figura IV.20 sunt prezentate difractogramele XRD pentru pulberile de LGN dopate cu Eu tratate la 800°C și 1000°C. Pentru comparație, difractograma XRD pentru pulberea obținută prin măcinarea unui monocristal LGN dopat cu Eu este, de asemenea, prezentată. Pentru proba tratată termic la 800°C, toate liniile de difracție observate aparțin fazei de LGN. Pentru temperaturile de tratament termic mai mari (1000°C), pe lângă liniile de difracție corespunzătoare fazei de LGN, sunt observate alte linii de difracție, identificate ca aparținând fazei de LaGaO₃ sunt observate (notate cu “*”). Rezultă că pentru pulberile LGN:Eu obținute folosind această metodă sol-gel, faza de LGN nu este stabilă la temperaturi de tratament termic mai mari și se transformă în LaGaO₃, probabil din cauza evaporării oxidului de galiu. O astfel de transformare a fost notată în Referințele [IV-29 – IV-33].

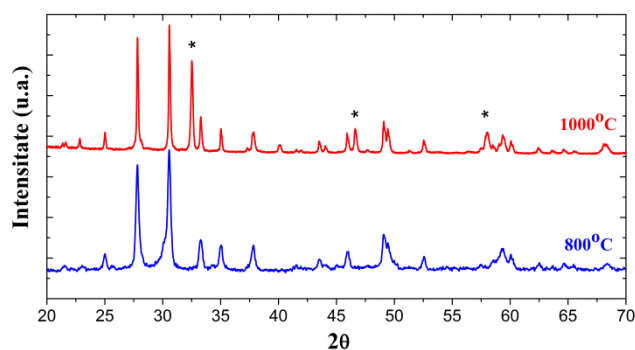


Fig.IV.20: Difractogramele de raze X pentru pulberile de LGN dopate cu Eu tratate timp de 5 ore în aer la 800°C și 1000°C. Liniile de difracție notate cu * aparțin fazei de LaGaO₃ [IV-28].

intense în jur de $2\theta = 30^\circ$, ambele caracteristice fazei de LGN.

Spectrul de luminescență (Figura IV.21) prezintă liniile de pe nivelul 5D_J ($J=0, 1, 2$). Luminescența a fost excitată la 365 nm (tranziția $^7F_1 \rightarrow ^5L_6$). Deoarece sensibilitatea spectrală a aparatelor noastre este mai mare pentru numere de undă mai mari, pentru a se vedea mai bine liniile de luminescență de pe nivelurile 5D_1 și 5D_2 , spectrele din Figura IV.21 au fost corectate pentru sensibilitatea spectrală.

După cum se poate vedea, principala linie de luminescență este $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (la $\sim 16,250 \text{ cm}^{-1}$). Nu se observă nicio modificare semnificativă în forma spectrului de luminescență atunci când temperatura de tratament crește de la 700°C la 800°C.

Pentru temperaturi mai ridicate, spectrele de luminescență reflectă trecerea de la faza de LGN pur la amestecul dintre fazele de LGN și LaGaO₃. Modificările sunt evidente în benzile de

Formula lui Scherrer permite calcularea dimensiunilor medii din domeniul de coerență a granulelor de LGN. Pentru proba tratată la 800°C, mărimea granulelor este de aproximativ 90 nm, în timp ce pentru proba tratată termic la 1000°C crește la 160 nm.

Calcululele s-au efectuat folosind două linii de difracție, cele mai

luminescență corespunzătoare tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ și ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. De exemplu, vârful benzii de luminescență de la $16,925 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 590 \text{ nm}$), care domina tranziția ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ în spectrul de luminescență al probei tratate la 1000°C , este caracteristic pentru Eu^{3+} în LaGaO_3 [IV-34].

Spectrele de reflectanță difuză (în raport cu etalonul pentru alb BaSO_4) ale probelor de LGN: Eu sunt prezentate în Figura IV.22. Sunt vizibile liniile de absorbție corespunzătoare tranzițiilor de pe 7F_0 și 7F_1 (populate la temperatura camerei) sunt vizibile. Liniile de bază ale spectrelor de reflectanță difuză sunt înclinate spre lungimi de undă mai mici, înclinate mai mult pentru temperaturi mai mari de tratament termic (de exemplu, colorarea roșiatică din probe se intensifică cu temperatura de tratament termic). Colorația roșie a cristalele din familia langasitului este legată de defecte punctuale care implică oxigenul [IV-1, IV-2, IV-35].

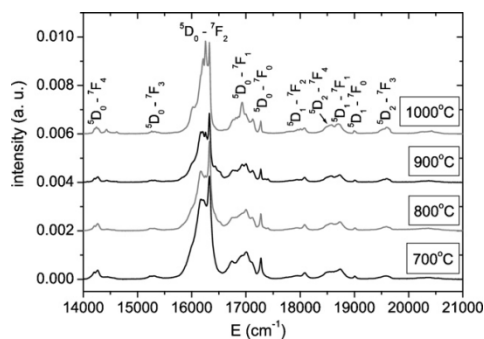


Fig. IV.21: Spectrele de luminescență ale pulberilor de LGN dopate cu Eu tratate la diferite temperaturi. Spectrele sunt corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor. Principalele tranziții sunt indicate [IV-28].

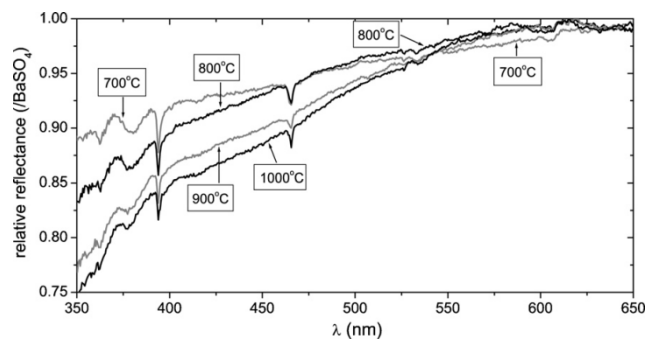


Fig. IV.22: Spectrele de reflectanță ale pulberilor de LGN:Eu tratate la diferite temperaturi [IV-28].

Tratamentele termice ar putea modifica vecinătățile ionului de 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 celei de dipol magnetic (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), spectrele de luminescență trebuie corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor experimentale și suprapunerile cu liniile de luminescență de pe 5D_1 și 5D_2 ar trebui să fie eliminate. Această eliminare, efectuată prin ajustarea fazei de la amplificatorul lockin, este posibilă datorită diferenței mari dintre durata de viață a lui 5D_0 (aproape de 1 ms) și durată de viață a nivelurilor superioare (zeci de microsecunde), așa cum este obținută în urma măsurătorilor de cinetică a luminescenței. Rezultatele sunt prezentate în Figura IV.23.

Având în vedere că ariile tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ sunt foarte mici [IV-36], numai liniile ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$, și 4) sunt afișate. Am obținut $R_2 = 5,13 \pm 0,02$ pentru proba tratată la 700°C și $5,06 \pm 0,02$ pentru proba tratată la 800°C . Pentru pulberea de LGN: Eu obținută prin măcinarea monocristalului, $R_2 = 4,68 \pm 0,02$ [IV-36]. Reducerea raportului de asimetrie cu temperatura de tratament termic este legată de îmbunătățirea simetriei locale produsă de creșterea dimensiunii particulelor. Pentru temperaturi mai mari de tratament termic o parte din particulele de LGN se transformă în LaGaO_3 care are o simetrie locală diferită (C_s) la poziția Eu^{3+} [IV-37].

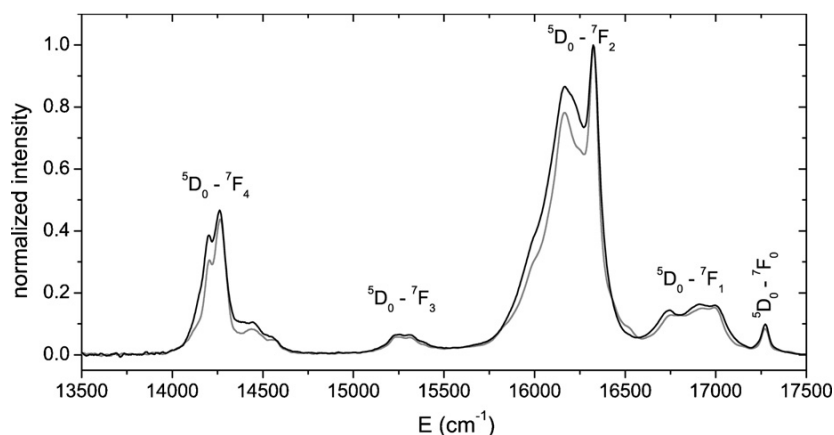


Fig IV.23: Spectrele de luminescență ale probelor tratate la 700°C (linia neagră) și 800°C (linia gri). Spectrele au fost corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor experimentale și suprapunerea cu nivelurile superioare 5D_J a fost eliminată prin alegerea corespunzătoare a fazei amplificatorului lock-in [IV-28].

Ca o măsură a eficienței luminescenței, am reprezentat ariile totale ale spectrelor de luminescență ale pulberilor în funcție de temperatura de tratament termic; aria de sub spectrul de luminescență a materialului de volum (obținut prin mojararea monocristalului) este de asemenea prezentată. Ariile reprezentate au fost normalizate la aria spectrului de luminescență al materialului de volum. Observăm că valoarea concentrației de Eu este aceeași în nanopulberi și în materialul de volum: 3% în raport cu La. Pentru a obține rezultate reproductibile de la compararea ariilor spectrelor de luminescență, a fost proiectat un montaj experimental stabil; probele au fost plasate în aceeași poziție la fiecare măsurătoare, și densitatea lor a fost menținută la fel. Rezultatele sunt prezentate în Figura IV.24. Fiecare punct experimental în această figură reprezintă o medie de mai multe măsurători.

Eficiența nanopulberilor este inferioară materialului de volum. Pentru nanopulberi, cel mai bun rezultat a fost obținut pentru proba tratată la 700°C .

De obicei, eficiența crește cu temperatura de tratament termic ca urmare a îmbunătățirii cristalinitatii și îndepărtarea impurităților adsorbite. Scăderea eficienței cu temperatura de tratament termic observată în acest caz ar putea fi legată de culoarea roșiatică a pulberilor. Această culoare care se intensifică cu temperatura tratamentului termic ecranează radiația de pompaj, reducând absorbția luminii UV, scade intensitatea emisiilor. Creșterea în intensitate a culorii roșii, este mai puternică în intervalul de temperaturi 700-900°C și mai slabă între 900°C și 1000°C (vezi Figura IV.24). Astfel, în intervalul 900-1000°C scăderea eficienței din cauza colorării roșii, poate, în principiu, să fie compensată prin efectul favorabil al eliminării impurităților adsorbite și îmbunătățirea cristalinității. Competiția acestor factori este complicată în acest caz de către transformarea LGN în perovskit.

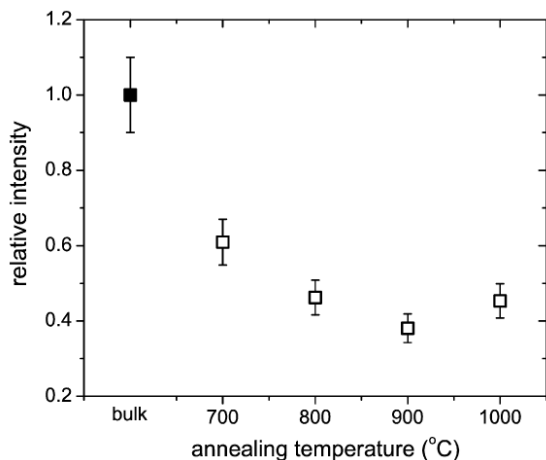


Fig.IV.24: Intensitatea luminescenței (aria de sub spectrul de luminescență) pulberilor de LGN:Eu în funcție de temperatura de tratament termic; pentru comparație, aria pentru spectrul de luminescență al materialului de volum(normalizată la 1) este deasemenea dată [IV-28].

Curbele de dezexcitare ale nivelului 5D_0 pentru pomparea în 5D_1 (tranziția de pompaj $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$) pentru probele tratate la 700°C și la 800°C sunt date în Figurile IV.25 și IV.26. Porțiunea ascendentă observată în Figurile IV.25 și IV.26 apare ca urmare a duratei de viață a lui 5D_1 .

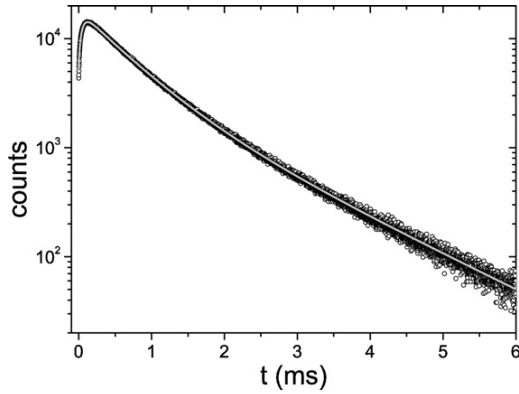


Fig. IV.25: Cinetica luminescenței nivelului 5D_0 în pulberile de LGN:Eu tratate la 700°C [IV-28].

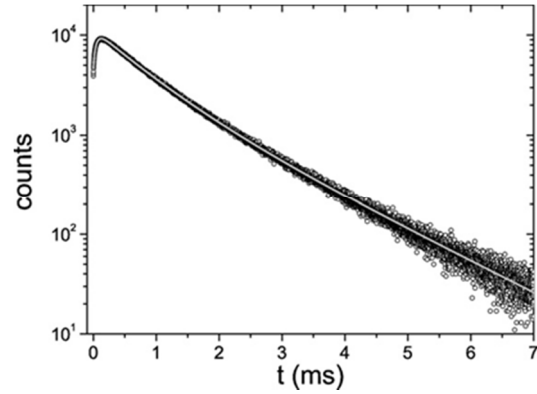


Fig. IV.26: Cinetica luminescenței nivelului 5D_0 în pulberile de LGN:Eu tratate la 800°C [IV-28].

Dezexcitarea lui 5D_0 poate fi foarte bine fitată cu o expresie de 3 exponențiale [IV-28]:

$$I(t) = I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + I_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (\text{IV.5})$$

cu prima exponențială corespunzătoare pentru partea ascendentă a curbei ($I_1 < 0$), iar ultimele două pentru partea sa care scade. Valorile I_2, τ_2, I_3, τ_3 pot fi folosite pentru a calcula “eficiența” timpului de viață conform $\tau_{\text{eff}} = (I_2\tau_2 + I_3\tau_3) / (I_2 + I_3)$, care rezultă direct din definirea “eficienței” timpului de viață [IV-28].

Am obținut următoarele rezultate: $\tau_{\text{eff}}(^5D_0) = 760\mu\text{s}$ pentru proba tratată la 700°C și $\tau_{\text{eff}}(^5D_0) = 930\mu\text{s}$ pentru proba tratată la 800°C .

Durata de viață a nivelului 5D_1 poate fi estimată din porțiunea ascendentă a cineticii luminescenței nivelului 5D_0 . Pentru ambele probe, valoarea sa este de aproximativ $50\mu\text{s}$. Pentru probele LGN:Eu tratate termic la temperaturi mai ridicate, deși o parte din material se transformă în LaGaO_3 , durata timpului de viață nu se schimbă semnificativ: $930\mu\text{s}$ și $67\mu\text{s}$ pentru proba tratată la 900°C și $845\mu\text{s}$ și $64\mu\text{s}$, pentru proba tratată la 1000°C .

Caracterul neexponențial al cineticii nivelului 5D_0 ar putea fi cauzată de neuniformități din pozițiile ocupate de ionii de Eu^{3+} și din cauza influenței impurităților încă prezente pe suprafețele granulelor.

Pentru materialul de volum LGN:Eu [IV-40], dezintegrarea nivelului 5D_0 este exponențială cu $\tau = 1050\mu\text{s}$, pentru 5D_1 este $63\mu\text{s}$, nu departe de valorile pentru probele obținute prin sol-gel.

Concluzii

Pulberile de LGN dopate cu Eu au fost obținute printr-o sinteză sol-gel citrat și tratate termic la temperaturi cuprinse între 700°C și 1000°C. Pentru temperaturi de tratament termic de până la 800°C, se observă numai faza de langanit. Pentru temperaturi de tratament termic mai mari, o parte din langanit se transformă în LaGaO₃. Modificările sunt vizibile atât în XRD, cât și în spectrele de luminescență. Pe lângă luminescența lui ⁵D₀, se observă și luminescența de pe niveluri superioare ⁵D₁.

Raportul de asimetrie scade de la 5,13 ± 0,02 pentru proba tratată la 700°C, la 5,06 ± 0,02 (800°C) care indică îmbunătățirea simetriei locale cu creșterea dimensiunilor particulelor. Pentru pompajul în nivelul ⁵L₆ (395 nm), cea mai mare eficiență a emisiei pulberilor de LGN:Eu a fost obținută pentru proba tratată la 700°C.

Eficiența obținută a reprezentat aproximativ 60% din eficiența materialului de volum. Ca urmare a tratamentului termic în aer, pulberile LGN dopate cu Eu³⁺ au devenit roșiatice, colorația fiind intensificată de temperaturi de tratament mai ridicate.

Pentru tratamentul la temperaturi cuprinse între 700°C și 1000°C durata timpului de viață al nivelului ⁵D₀ rămâne în domeniul milisecundelor, în timp ce durata timpului de viață al lui ⁵D₁ variază de la 50μs la 67μs.

Monocristalul de langasit dopat cu Er³⁺ și codopat cu Yb³⁺

Materialul de pornire, în conformitate cu formula La_{2.85}Yb_{0.12}Er_{0.03}Ga₅SiO₁₄, a fost pregătit prin reacție în fază solidă din compușii La₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃, Ga₂O₃ și SiO₂ de puritate 4N. Pulberile de oxizi au fost cântărite și amestecate prin mărunțire până când a fost obținută o pulbere fină. După aceasta, pulberea obținută a fost presată la rece (presiune 20 MPa) obținându-se pastile și au fost tratate la 1350°C timp de 36 de ore.

Monocristalul de La_{2.85}Yb_{0.12}Er_{0.03}Ga₅SiO₁₄ (compoziția de pornire), a fost crescut prin tehnica Czochralski, de-a lungul axei C, într-un creuzet de iridiu (30 mm - diametru, 30 mm - înălțime), în atmosferă de azot, folosind amorse de LGS nedopat.

În scopul de a evita formarea de policristale în procesul de creștere, a fost necesară o preîncălzire, la o temperatură cu 50 – 60°C mai mare decât punctul de topire. Apoi, temperatura a fost redusă la temperatura de creștere a cristalului.

Viteza de tragere a fost de 1 mm/h și viteza de rotație a fost de aproximativ 25 rpm. Temperatura de creștere a fost de aproximativ $1470 \pm 10^\circ\text{C}$. Gradientul de temperatură, chiar deasupra topiturii, a fost de 30 – 40°C/cm. 20% din topitură a fost transformată într-un monocristal în aproximativ trei zile.

Cristalul a fost răcit la temperatura camerei, cu o rată de 40°C/h. În scopul de a elimina tensiunile reziduale din interiorul cristalului, a fost recopt în continuare în aer. Cristalul a fost încălzit la 1350°C cu rata de 50°C/h, tratat la această temperatură pentru 36 de ore, și în cele din urmă răcit lent până la temperatura camerei cu o rată de 20°C/h.

Spectrele de luminescență

Luminescența monocristalului de LGS:Er:Yb a fost excitată în IR, la 973 nm, utilizând dioda laser JOLD-150-can-3A. Montajul experimental pentru măsurătorile de luminescență conține un monocromator Horiba Jobin Yvon (model 1000MP), un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lockin SR 830 on-line cu un calculator. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

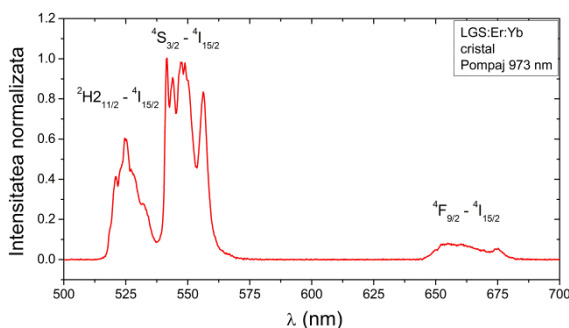


Fig. IV.27: Spectrul de luminescență pompat prin conversie superioară (la 973 nm) pentru monocristalul de LGS:Er:Yb. Se observă luminescența verde (tranzițiile $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ și $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) și roșie ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) [IV-38].

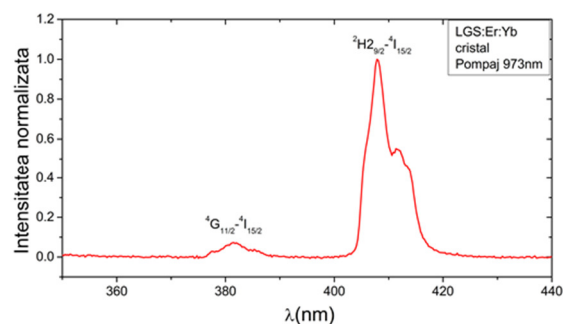


Fig. IV.28: Luminescența în UV excitată prin conversie superioară ($^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) și violet ($^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) a monocristalului de LGS:Er:Yb [IV-38].

Spectrele de luminescență la pompaj prin conversie superioară la 973 nm sunt prezentate în Figurile IV.27 și IV.28. În Figura IV.27, sunt prezentate benzile de luminescență verde (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ și ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) și roșie (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). În Figura IV.28, sunt observate benzile de luminescență corespunzătoare tranzițiilor ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (la ~ 380 nm, în UV apropiat) și ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (la ~ 410 nm, violet).

Reprezentarea dublu-logaritmică a intensității luminescenței verzi (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ la ~ 525 nm și ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ la ~ 550 nm), roșii (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, la ~ 665 nm) și violet (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, la 410 nm), în funcție de puterea incidentă de pompaj IR, este dată în Figura IV.29. Pantele acestor dependențe sunt 1.85 și 1.76 (luminescența verde), 1.68 (luminescența roșie) și 2.66 (luminescența violet). Intensitatea luminescenței tranziției ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ a fost prea mică pentru a permite o măsurătoare suficient de precisă.

Pentru intensități mici de pompaj, intensitatea (I_l) a luminescenței prin conversie superioară depinde de intensitatea de pompaj (P), în conformitate cu relația [IV-39]:

$$I_l \propto P^n \quad (IV.6)$$

unde n este numărul de fotoni necesar pentru a ajunge la nivelul emițător.

Valorile pantelor din reprezentarea dublu logaritmică din Figura IV.29 indică procese de doi fotoni pentru luminescența verde și roșie și de trei fotoni pentru luminescența violet.

La temperatura camerei, nivelurile ${}^2H_{11/2}$ și ${}^4S_{3/2}$ ale Er^{3+} sunt termalizate și raportul dintre intensitățile integrale ale luminescenței lor depinde de temperatură. Prin urmare, în cazul în care temperatura rămâne neschimbată, acestea ar trebui să prezinte aceeași pantă n , în reprezentare dublu logaritmică (Figura IV.29).

Diferența observată (Δn) poate fi explicată prin creșterea temperaturii din zona iradiată a probei datorită creșterii puterii de pompaj [IV-40]. Raportul ariilor benzilor de luminescență în spectrul de luminescență este proporțional cu raportul între probabilitățile de tranziție radiative înmulțit cu raportul dintre populațiile lor [IV-41, IV-42].

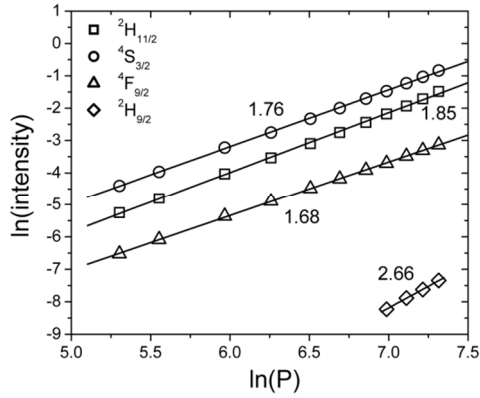


Fig. IV.29: Reprezentarea dubu logaritmice a intensității luminescenței verzi (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – pătrate, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – cercuri), roșii (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – triunghiuri) și violet (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – romburi) în funcție de puterea de pompaj IR. Pantele acestor dependențe sunt arătate [IV-38].

Presupunând că raportul probabilităților de tranziție radiative nu se schimbă, raportul dintre ariile de luminescență ale tranzițiilor ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ și ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ depinde doar de raportul populațiilor lor, care este dependent de temperatură. Se poate arăta ca variația de temperatură Δt , atunci când puterea de pompaj crește de la P_1 la P_2 , poate fi exprimată printr-o relație aproximativă [IV-38]:

$$\Delta t \approx \frac{k_B T_1^2}{\Delta E} \Delta n \ln(P_2 / P_1) \approx 77 \Delta n \ln(P_2 / P_1) \quad (\text{IV.7})$$

unde T_1 ($= 300\text{K}$) este temperatura inițială a probei corespunzătoare pentru puterea de pompaj P_1 (scăzută), $\Delta E \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ este diferența de energie între ${}^2H_{11/2}$ și ${}^4S_{3/2}$, în aproximarea de două niveluri și k_B este constanta lui Boltzmann.

În Figura IV.29, $\Delta n = 0,09$. Pentru $\ln(P_2 / P_1) = 2$ (variația puterii incidente în experimentul prezentat în Figura IV.29), rezultă $\Delta t \approx 14^\circ\text{C}$.

În scopul explicării luminescenței prin conversie superioară observate, propunem următoarele procese de transfer de energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$:

- (1): ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$;
- (2): ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}) \xrightarrow{\text{multifonon}} ({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2})(\text{Er}^{3+})$;
- (3): ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{fononi}$;
- (4): ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^2H_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + \text{fononi}$;
- (5): ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^4S_{3/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + {}^2K_{15/2}, {}^4G_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \xrightarrow{\text{multifonon}} {}^4G_{11/2}(\text{Er}^{3+})$.

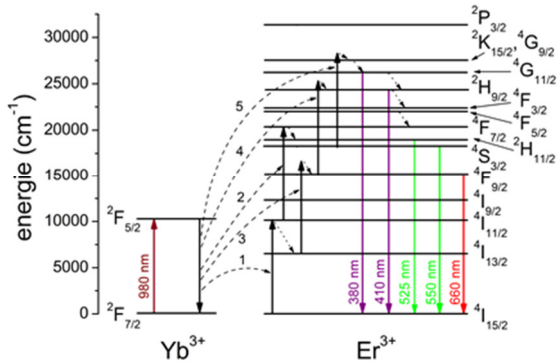


Fig. IV.30: Diagrama nivelurilor de energie ale Yb^{3+} și Er^{3+} în LGS și mecanismele propuse pentru conversia superioară. Procesele de transfer de energie între Yb^{3+} și Er^{3+} sunt indicate prin săgeți curbe (linie întreruptă). Săgețile punctate arată tranziții multifononice. Lungimile de undă medii pentru tranzițiile luminescente sunt date deasemenea.

Nivelurile $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ ale Er^{3+} sunt populate, în special, de procesele (1) și (2); o mică contribuție vine de la nivelurile superioare ale Er^{3+} , prin tranziții multifononice. Nivelul $^4F_{9/2}$ (Er^{3+}) este populat de procesele (1) și (3) și de către tranzițiile multifononice de pe $^2H_{11/2}$ și $^4S_{3/2}$. Pentru $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ și $^4F_{9/2}$, principala contribuție este dată de procesele de doi fotoni, așa cum se reflectă în valorile pantelor în reprezentarea ln-ln din Figura IV.29.

Nivelul $^2H_{9/2}$ (Er^{3+}) este populat printr-un proces de trei fononi, deoarece acest nivel este situat la o energie ($\sim 24400 \text{ cm}^{-1}$), care este mai mare de două ori decât energia laserului de pompaj ($\sim 10280 \text{ cm}^{-1}$), încă un fonon mai este necesar pentru a ajunge la nivelul $^2H_{9/2}$ (Er^{3+}) de pornire, fie de la nivelurile $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ sau de la $^4F_{9/2}$ ale Er^{3+} .

Deoarece diferența dintre pantele lui $^2H_{9/2}$ (Er^{3+}) și $^4F_{9/2}$ (Er^{3+}), în reprezentarea dublu logaritmică în Figura IV.29 este aproximativ 1, considerăm procesul (4) procesul principal responsabil pentru populația nivelului $^2H_{9/2}$ (Er^{3+}).

Așa cum am discutat, pentru pompaj slab, intensitatea luminescenței satisface Ecuația (1) [IV-39]. Pantele luminescenței verzi și roșii în Figura IV.29 sunt mai mici de 2, fiind 1.85, 1.76, și respectiv 1.68. Acest lucru poate fi explicat prin saturarea nivelurilor intermediare ale Er^{3+} ($^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$), implicate în popularea nivelurilor emițătoare. O discuție detaliată cu privire la efectele de saturație poate fi găsită în Referința [IV-43].

Concluzii

Monocristalul de langasit dopat cu Er^{3+} și codopat cu Yb^{3+} a fost crescut, folosind tehnica Czochralski, în atmosferă de azot. Luminescența verde, roșie, violet, și în UV a fost obținută pentru pompaj la 973 nm.

Cinci procese de transfer de energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ au fost propuse pentru a explica luminescența prin conversie superioară observată. Am constatat că nivelul $^2\text{H}_{9/2}$ al Er^{3+} , responsabil pentru luminescența violet, este alimentat, în principal, de pe nivelul $^4\text{F}_{9/2}$. Ca urmare a iradierii cu fotoni la 973 nm, temperatura din zona iradiată de pe probă crește ușor, așa cum exprimă diferența de pantă Δn în reprezentarea dublu logaritmică între benzile de luminescență verzi. Am constatat că Δn este foarte sensibil la creșterea temperaturii probei.

Nanocristale de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (3%) obținute prin metoda Pechini modificată

Toate substanțele chimice, lantan hexahidrat (Fluka, 99%), azotat de erbiu (III) pentahidrat (Aldrich, 99,9%), azotat de galiu hidratat (Alfa Aesar, 99,999%), azotat de yterbiu (III) hidratat (Alfa Aesar, 99,9%), acid citric anhidruu (CA, Riedel-de Haën), etilen glicol (EG, Riedel-de Haën), și tetraortosilicat de siliciu (TEOS, Fluka) s-au folosit ca atare, fără purificare suplimentară.

Nanocristalele de $\text{LGS:Yb}^{3+}(3\%):\text{Er}^{3+}(1\%)$ au fost obținute printr-o metodă Pechini modificată, cu acid citric ca agent de chelare și etilen glicol, atât ca solvent cât și ca agent de poliesterificare. Azotații metalici au fost dizolvați în etilenglicol și apoi s-a adăugat acid citric la prima soluție, corespunzând raportului molar trivalent cationi metalici:CA:EG de 1:2:20. Apoi, o cantitate corespunzătoare de TEOS a fost picurată în soluție, și amestecul de reacție a fost menținut la 80°C timp de 1 oră pentru hidroliza TEOS-ului.

Reacția de poliesterificare a fost efectuată la 135°C timp de 10 ore, obținându-se o rășină maro închis, care a fost arsă la 400 °C pentru 2 ore. Părți din reziduul obținut prin arderea precursorului de tip rășină la 400 °C au fost tratate termic în aer, la 700, 750, 800, 900, și 1000 °C, fiecare timp de 5 ore.

Difracție de raze X - XRD

Structura probelor a fost investigată prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Rigaku MiniFlexII cu radiație CuK α ($k = 1,54056 \text{ \AA}$). Valorile dimensiunii cristalitelor medii ale pulberilor calcinate au fost determinate utilizând programul Rigaku PDXL.

Difractogramele de raze X pe probele de LGS:Er(1%):Yb(3%) calcinate la diferite temperaturi sunt prezentate în Figura IV.31.

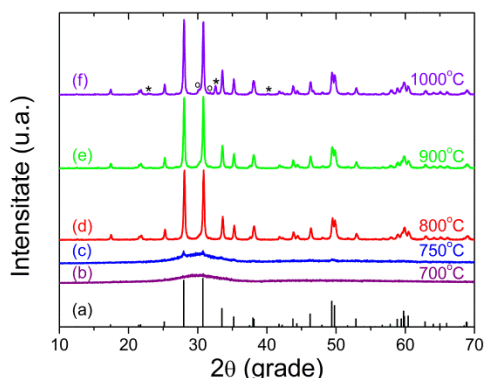


Fig. IV.31: Difractogramele de raze X ale nanopulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) tratate timp de 5 ore la diferite temperaturi: 700°C (b), 750°C (c); 800°C (d); 900°C (e); 1000°C (f), comparate cu tiparul standard pentru $La_3Ga_5SiO_{14}$ (ICDD 72-2249) (a). Extra-liniile ce apar pentru proba tratată la 1000°C pot fi atribuite fazelor de $LaGaO_3$ (*) și Ga_2O_3 (o) [IV-44].

Prin ridicarea temperaturii de tratament termic la 1000°C, pe lângă faza de LGS, s-au observat și faze de $LaGaO_3$ (perovskit) (ICDD 24-1102), notat cu (*), și Ga_2O_3 (ICDD 41-1103) (notat cu (o)). Apariția acestor faze secundare la temperaturi înalte de tratament termic a fost deasemenea observată în langanit ($La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ -LGN) [IV-28, IV-45] sintetizat printr-o metodă sol-gel.

Valorile pentru dimensiunile cristalitelor de LGS, estimate, luând în considerare FWHM (111) a vârfului de difracție (la $2\theta = 27,97^\circ$), cresc odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, și au fost de 35, 38, și 41 nm pentru pulberile calcinate la 800, 900, și 1000°C.

Transformata Fourier în infraroșu - FTIR

Spectrele FTIR au fost înregistrate în domeniul $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (în pastile KBr) pe un spectrofotometru Bruker TENSOR 27. Spectrele FTIR pentru reziduu și pentru probele tratate termic sunt prezentate în Figura IV.32. În spectrul infraroșu al reziduuului (Figura IV.32a), se pot observa cele patru benzi de vibrație situate în intervalul $1,500-850\text{ cm}^{-1}$ indicând prezența grupărilor C = O sau C - H din precursori, precum și vibrațiile carbonat [IV-7, IV-46].

După tratamentul termic, aceste benzi s-au redus semnificativ în intensitate sau au dispărut. Banda mare de la 3447 cm^{-1} poate fi atribuită modului de vibrație de întindere a grupului

Difractogramele pe probele de LGS:Er(1%):Yb(3%) tratate termic la 700 și 750°C sugerează un caracter amorf, deși o fază incipientă de formare a LGS poate fi observată la 750°C (Figura IV.31 (b), (c)). Pentru probele tratate la 800 și 900°C, s-a observat doar faza de LGS (ICDD 72-2249) (Figura IV.31 (d), (e)).

O - H originar din moleculele de apă, care tinde să devină mai slabă odată cu creșterea temperaturii de tratament termic. Proba calcinată la 800° C prezintă trei benzi largi și intense la 920, 654 și 497 cm⁻¹, atribuite fazei de LGS, confirmate, deasemenea, prin difracția de raze X.

Aceste caracteristici spectroscopice pot fi descrise ca o suprapunere a diferitelor moduri de întindere sau deformare M - O [IV-47], dar din cauza numărului mare de elemente codopante pentru rețeaua de LGS, sarcina de a le atribui este foarte dificilă. Fără îndoială, banda de absorbție cu maximum la 920 cm⁻¹ și umărul de la 967 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere La-O și Si-O (referința [IV-48] și referințele citate acolo). Prin ridicarea temperaturii de recoacere, aceste benzi au devenit mai intense, ca o consecință a îmbunătățirii cristalinității.

Spectrul în infraroșu al probei calcinate la 750°C prezintă deasemenea vibrații specifice fazei de LGS, deși mai puțin rezolvate (benzi mai largi și mai puțin intense).

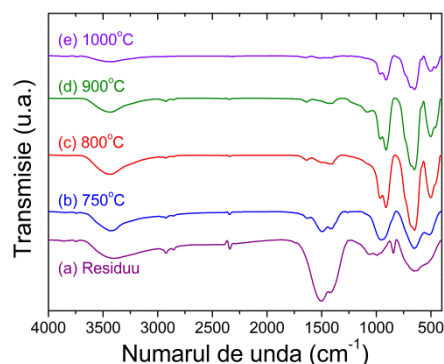


Fig. IV.32: Spectrele FTIR ale rezidului (a) și ale probelor de LGS:Er(1%):Yb(3%) calcinate la diferite temperaturi, obținute prin metoda Pechini modificată (b-e) [IV-44].

Spectre de reflectanță difuză

În Figura IV.33 sunt reprezentate spectrele de reflectanță difuză ale pulberilor de LGS dopate cu Er³⁺ și Yb³⁺ tratate la diferite temperaturi. Pozițiile principalelor benzi de absorbție sunt indicate. Pentru o mai bună claritate, curbele de reflectanță difuză sunt deplasate pe scala verticală.

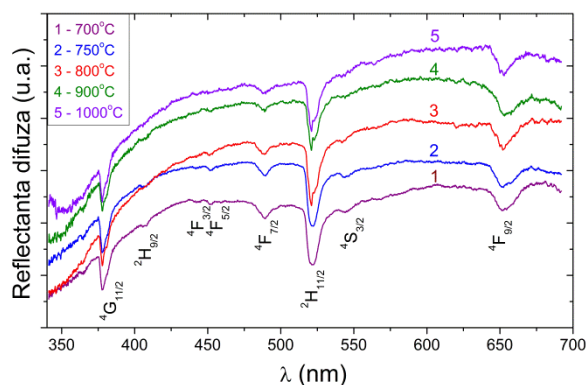


Fig. IV.33: Spectrele de reflectanță difuză ale pulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) tratate la diferite temperaturi. Pozițiile principalelor benzi de absorbție sunt indicate. Pentru o mai bună claritate, curbele de reflectanță difuză sunt deplasate pe scala verticală.

Spectre de luminescență

Luminescența probelor a fost excitată în IR, la 973 nm, folosind o diodă laser DioMod980/30/400, și cu lampa Xe-Hg Sciencetech 350 W cu filtre adecvate, la 365 nm. Montajul experimental pentru măsurătorile de luminescență conține un monocromator Horiba Jobin-Yvon (modelul 1000MP), un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lockin SR830 on-line cu un calculator.

În Figura IV.35, sunt date spectrele de luminescență ale nanopulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) tratate la 1000°C, excitate prin conversie superioară la 973nm (Figura IV.35a) și pompate în UV, la 365 nm (Figura IV.35b). Cele două benzi de luminescență din verde corespund tranzițiilor Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (la ~ 525 nm) și ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (la ~ 550 nm). Banda de luminescență din roșu (centrată la 660 nm) se datorează tranziției ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a Er^{3+} . Principala diferență dintre spectrele de luminescență (a) și (b) este intensitatea relativă a benzii roșii (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), care, pentru pompaj în UV, este neglijabilă.

Pompajul în UV la 365 nm corespunde tranziției de absorbție ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2}$ a Er^{3+} (Figura IV.36). Printr-o tranziție rapidă multifonică (MP), excitația atinge nivelul ${}^4\text{G}_{11/2}$. Acest nivel, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ar putea fi implicat într-un proces de relaxare încrucișată Er^{3+} - Yb^{3+} (CR în Figura IV.36) ${}^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) + ${}^4\text{G}_{11/2}$ (Er^{3+}) \rightarrow ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) + ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Er^{3+}) [IV-49]. Acest proces are loc mai probabil pentru concentrații mai mari de Yb^{3+} , și concurează cu tranziția multifonică (MP) ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$.

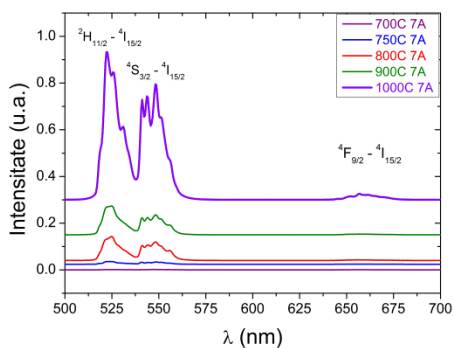


Fig. IV.34: Spectrele de luminescență ale nanopulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) calcinate la diferite temperaturi. Pompaj prin conversie superioară la 973 nm.

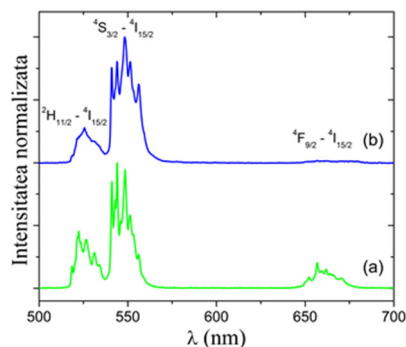


Fig. IV.35: Spectrele de luminescență ale nanopulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) calcinate la 1000°C. a - pompaj la 973 nm (conversie superioară), b - pompaj la 365 nm. Spectrele sunt normalizate pentru o comparație mai ușoară [IV-44].

Relaxarea încrucișată CR ar reduce populația nivelurilor care emit în verde și crește populația celor care emit în roșu. Un factor important care poate decide care proces domină este energia fononilor.

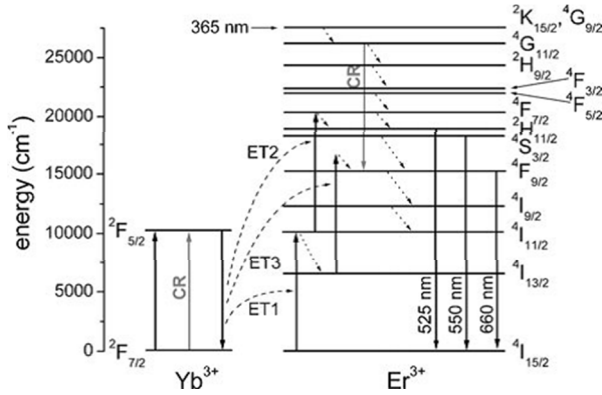


Fig. IV.36: Schema nivelurilor de energie $Yb^{3+} - Er^{3+}$ [IV-44].

caracterizat prin energia fononilor ridicată ($\sim 900 \text{ cm}^{-1}$), ca urmare a vibrațiilor Si-O.

Acest lucru poate explica de ce, în cazul nostru, la pompaj la 365 nm, intensitatea benzii de culoare roșie este foarte slabă, tranziția multifonică ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ domină și nivelul ${}^4F_{9/2}$ este populat de către lanțul de tranziții multifonice ${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^2H_{9/2} \rightarrow ({}^4F_{3/2}, {}^4F_{5/2}) \rightarrow {}^4F_{7/2} \rightarrow ({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4F_{9/2}$. Nivelurile Er^{3+} închise în paranteze sunt termalizate la temperatura camerei.

Pentru pompaj la 973 nm, atât Er^{3+} (tranziția ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) și Yb^{3+} (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) absorb radiația de pompaj, însă secțiunea de absorbție a Yb^{3+} este mult mai mare. Transferul de energie rezonant (ET1 în Figura IV.36) ${}^2F_{5/2} (Yb^{3+}) \rightarrow {}^4I_{15/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2} (Yb^{3+}) \rightarrow {}^4I_{11/2} (Er^{3+})$ favorizează Er^{3+} în starea ${}^4I_{11/2}$. Apoi, procesul ET2 ${}^2F_{5/2} (Yb^{3+}) + {}^4I_{11/2} (Er^{3+}) \rightarrow {}^2F_{7/2} (Yb^{3+}) + {}^4F_{7/2} (Er^{3+})$ populează nivelul ${}^4F_{7/2} (Er^{3+})$ și nivelurile metastabile ale Er^{3+} (${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$) sunt apoi populate de procese rapide multifonice. Nivelul de emisie în roșu, ${}^4F_{9/2}$, este populat, pe lângă tranziția multifonică de la (${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$), de către procesul de transfer de energie ET3 $Yb^{3+} - Er^{3+}$. Prezența ET3 explică intensitatea mai mare a luminescenței roșii pentru pompaj la 973 nm (Figura IV.35a), în raport cu cele produse de pompajul la 365 nm. Pentru pompajul la 365 nm, numai procesele de transfer înapoi (back-transfer) de energie $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ populează nivelul ${}^2F_{5/2} (Yb^{3+})$; populația sa este destul de scăzută și contribuția procesului de transfer de energie ET3 asupra populației nivelului ${}^4F_{9/2}$ este redusă.

În gazdele caracterizate prin energia fononilor mare (de exemplu, oxizi), procesul MP ar putea domina. În gazde cu energia fononilor mai mică (de exemplu, fluoruri), relaxarea încrucișată poate fi importantă, crescând populația de pe ${}^4F_{9/2} (Er^{3+})$. Conform Spectrelor FTIR (Figura IV.32) și datelor Raman prezentate în referința [IV-50], LGS este

Emisia integrală (aria de sub spectrul de luminescență) crește cu temperatura de tratament termic (Figura IV.37) și puterea de pompaj. Emisia integrală crește substanțial atunci când

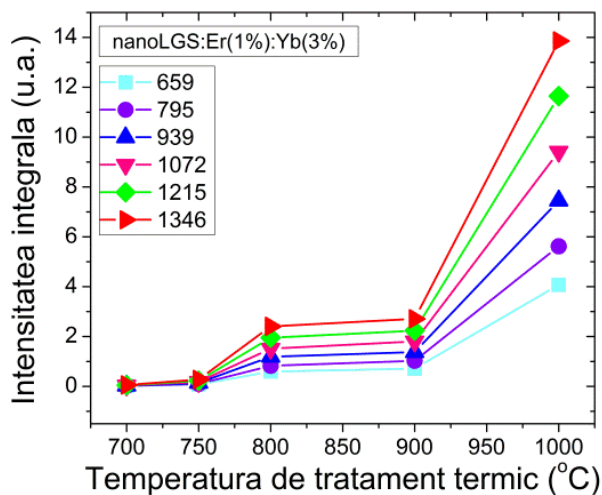


Fig. IV.37: Luminescența integrală a nanopulberilor de LGS:Er(1%):Yb(3%) în funcție de temperatura de tratament termic și puterea de pompaj [IV-44]

temperatura de tratament termic crește de la 750 la 800°C și de la 900°C la 1000°C. Primul interval de temperatură corespunde cristalizării nanoparticulelor de LGS (Difracto-gramele de raze X). Al doilea interval de temperaturi în care emisiile cresc ar putea fi legat de reducerea substanțială a OH⁻ și a benzilor de absorbție C = O. Trebuie să vedem că putem corela dependența eficienței temperaturii de recoacere cu dependența de temperatură a timpului de viață măsurat.

Cinetica luminescenței

Pentru măsurătorile de cinetică a luminescenței (decay), luminescența a fost excitată cu armonica a doua a laserului Nd: YAG și înregistrată pe un osciloscop Tektronix 2024. Pentru a înregistra decayurile în infraroșu, a fost utilizat un detector de Ge. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

Dezexcitățile nivelurilor metastabile sunt afectate de prezența impurităților adsorbite evidențiate în spectrele FTIR și de transformarea amorf-cristalină. Pentru pompaj la 532 nm, doar ionii de Er³⁺ sunt excitați. Cu toate acestea, ca urmare a transferului înapoi Er³⁺ → Yb³⁺ ionii de Yb³⁺ sunt, de asemenea, excitați și luminescența de la 1-μm a nanopulberilor de LGS:Er:Yb este o suprapunere între emisiile Er³⁺ (⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2}) și cea a Yb³⁺ (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) [IV-40].

Valorile eficienței timpilor de viață (ariile de sub curbele de decay normalizate) ale nivelurilor metastabile (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}) și ⁴I_{13/2} din Er³⁺, precum și pentru luminescența de la 1-μm în nanopulberile de LGS:Er:Yb tratate la diferite temperaturi sunt prezentate în Tabelul IV.2.

Tabelul IV.2: Timpii de viață ai eficienței (μs) nivelurilor metastabile în nanopulberile de LGS:Er(1%):Yb(3%) în funcție de temperatura de tratament termic [IV-44]

Temperatura de tratament termic ($^{\circ}\text{C}$)	700	750	800	900	1000
$(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) (\text{Er}^{3+})$	4	4.5	15	17	21
$^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+})$	725	940	2560	2560	2620
$^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$	83	84	195	228	228

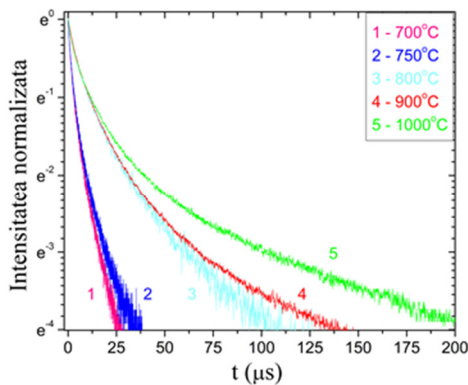


Fig. IV.38: Cinetica luminescenței nivelului $^4\text{S}_{3/2}$ (Er^{3+}) în nanopulberile de LGS:Er(1%):Yb(3%) în funcție de temperatura de tratament termic [IV-44]

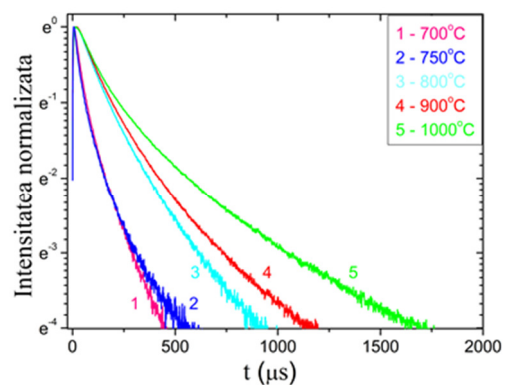


Fig. IV.39: Cinetica luminescenței de la 1- μm (nivelul $^4\text{I}_{11/2}$) în nanopulberile de LGS:Er(1%):Yb(3%) în funcție de temperatura de tratament termic [IV-44]

În Figura IV.38 sunt prezentate curbele de dezexcitare pentru nivelul ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$). Curbele de dezexcitare nu sunt exponențiale pentru toate temperaturile de tratament termic și luminescența scade mai rapid pentru temperaturile de tratament termic mai scăzut. Curbele de dezexcitare pentru probele tratate la 800 și 900 $^{\circ}\text{C}$ sunt destul de asemănătoare. În acest interval de temperatură, emisia integrală rămâne practic constantă (Figura IV.37). Curbele de dezexcitare de la 1- μm sunt prezentate în Figura IV.39 ($^4\text{I}_{11/2}$). Timpul de viață al eficienței pentru tranziția de la 1- μm urmează

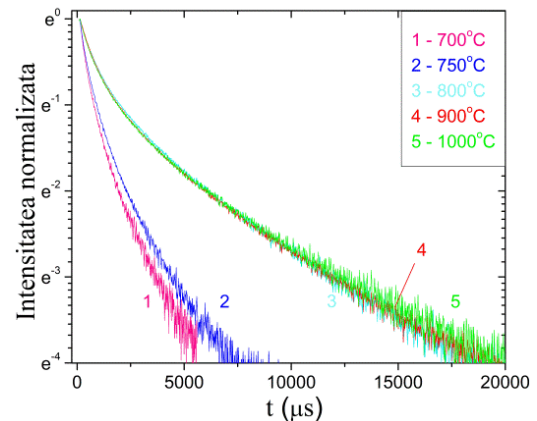


Fig. IV.40: Cinetica luminescenței nivelului $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) în nanopulberile de LGS:Er(1%):Yb(3%) în funcție de temperatura de tratament termic [IV-44]

aproximativ aceeași dependență de temperatura de tratament termic. Deoarece contribuția emisiei în roșu la emisia integrală se reduce, dependența de temperatura de tratament termic a timpului de viață a nivelului $^4I_{13/2}$, este mai puțin importantă pentru evoluția emisiei integrale cu temperatura.

Concluzii

Nanopulberile de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (3%) au fost sintetizate pentru prima dată printr-o metoda Pechini modificată. Conform difractogramelor de raze X, proba tratată la $700^\circ C$ a fost amorfă; cristalizarea a început deja la $750^\circ C$. Pentru tratarea la temperaturi de 800 și $900^\circ C$, a fost obținută faza de langasit pur. Pentru temperaturi de tratament termic mai mari ($1000^\circ C$), s-au observat urme de $LaGaO_3$ și Ga_2O_3 .

Mărimea cristalitelor de langasit au variat de la 35 nm (temperatura de tratament de $800^\circ C$) până la 41 nm (temperatura de tratament de $1000^\circ C$). Spectrele FTIR au arătat scăderea intensității vibrațiilor asociate cu impuritățile adsorbite iar benzile de absorbție oxigen-metal au crescut în intensitate odată cu creșterea temperaturii de tratament termic.

Sub pompaj UV (la 365 nm), practice numai luminescența verde (tranziția Er^{3+} ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) \rightarrow $^4I_{15/2}$) a fost observată. Pentru pompaj în IR (la 973 nm), s-au obținut atât luminescență verde cât și cea roșie (tranziția Er^{3+} $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Valorile timpilor de viață măsurate ai nivelurilor metastabile ale Er^{3+} ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$), precum și a luminescenței de la 1- μm (o suprapunere de tranziții ale Er^{3+} , $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ și Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) au crescut cu temperatura de tratament termic datorită tranziției de fază amorf-cristalină și îndepărtarea impurităților adsorbite. Intensitatea integrală a luminescenței crește odată cu temperatura de tratament termic.

Nanocristale de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (4%) obținute prin metoda Pechini modificată

Difracție de raze X – XRD

În Figura IV.41 sunt prezentate difractogramele de raze X pe nanopulberile de langasit dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Pentru proba tratată termic la 700°C se observă că nu s-a format încă compusul. Începând cu temperatura de tratament termic de 800°C faza de langasit este formată.

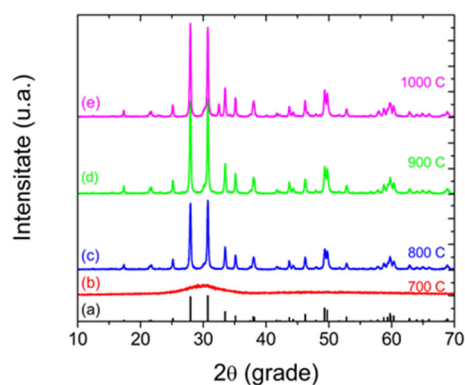


Fig. IV.41: Difractogramele de raze X pe nanopulberile de LGS:Er(1):Yb(4) obținute prin metoda Pechini.

Reflectanță difuză

În Figura IV.42 sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză în domeniul vizibil pe nanopulberile de LGS:Yb:Er obținute prin metoda Pechini, tratate la diferite temperaturi.

Înclinarea spectrelor spre lungimi de undă mici relevă prezența centrilor de culoare.

În Figura IV.43 sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză în domeniul IR pe nanopulberile de LGS:Yb:Er obținute prin metoda Pechini, tratate la diferite temperaturi. Se observă tranziția Er^{3+} (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) suprapusă cu cea a Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$).

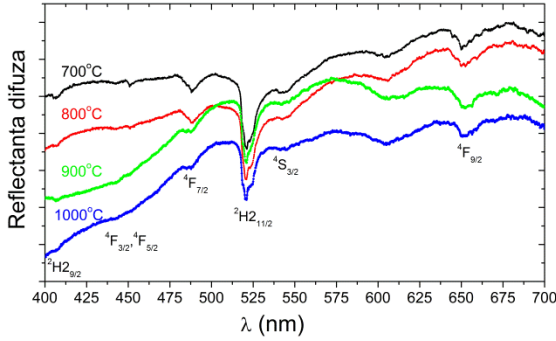


Fig. IV.42: Spectrele de reflectanță difuză în domeniul vizibil pe nanopulberile de LGS:Yb:Er obținute prin metoda Pechini, tratate la diferite temperaturi.

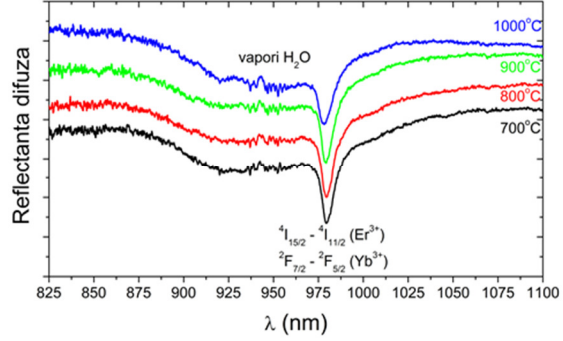


Fig. IV.43: Spectrele de reflectanță difuză în domeniul IR pe nanopulberile de LGS:Yb:Er obținute prin metoda Pechini, tratate la diferite temperaturi.

Spectre de luminescență

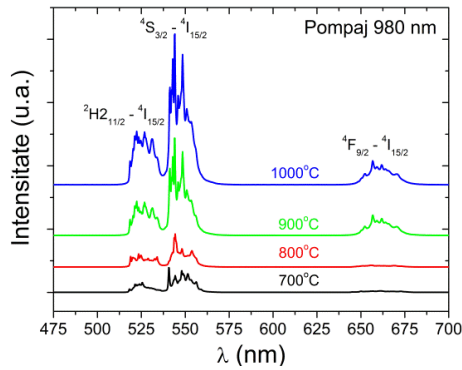


Fig. IV.44: Spectrele de luminescență în domeniul vizibil pe nanopulberile de LGS:Yb:Er obținute prin metoda Pechini, tratate la diferite temperaturi.

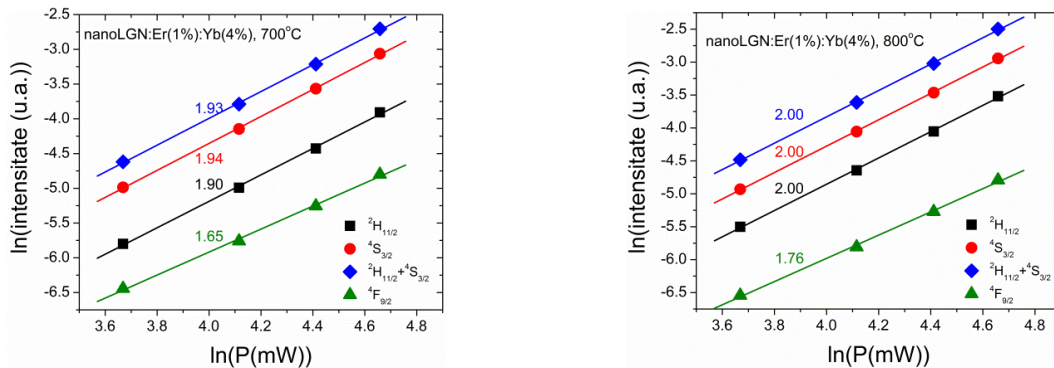


Fig. IV.45: Reprezentarea dubu logaritmică a intensității luminescenței verzi (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - pătrate, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - cercuri), roșii (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - triunghiuri) și ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - romburi) în funcție de puterea de pompaj I , pentru nanopulberile de LGN:Er:Yb tratate termic la 700°C (stânga) și la 800°C (dreapta). Pantele acestor dependențe sunt arătate.

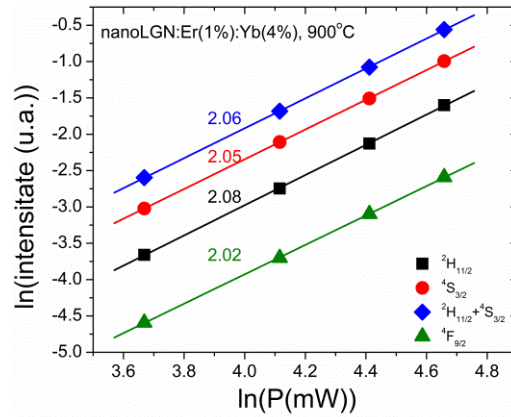


Fig. IV.46: Reprezentarea dubu logaritmică a intensității luminescenței verzi (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – pătrate, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - cercuri), roșii (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ - triunghiuri) și ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ – romburi) în funcție de puterea de pompaj I , pentru nanopulberile de LGN:Er:Yb tratate termic la 900°C . Pantele acestor dependențe sunt arătate.

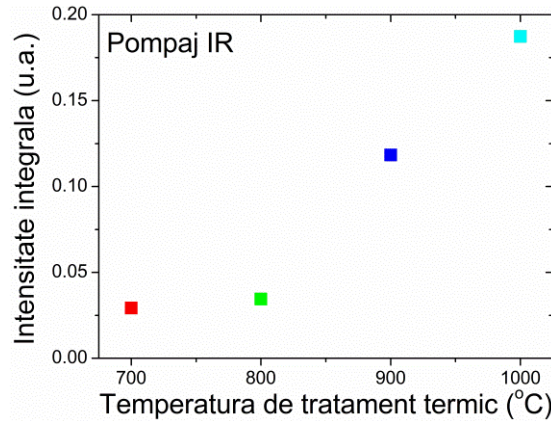


Fig. IV.47: Intensitatea integrală a spectrelor de luminescență în funcție de temperatura de tratament termic în unități ale luminescenței probei de volum.

Langat ceramic dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} obținut prin reacție în fază solidă

Spectre de luminescență

În Figura IV.47 este prezentat spectrul de luminescență pentru LGT:Er:Yb ceramic pentru excitare la 973 nm. Întrucât luminescența în UV și violet este produsă de procese de trei fotoni, ea este mai slabă decât cea în verde, produsă de procese de doi fotoni. Pentru a o pune mai bine în evidență, am “anulat” (linia gri în Figura IV.47) luminescența verde.

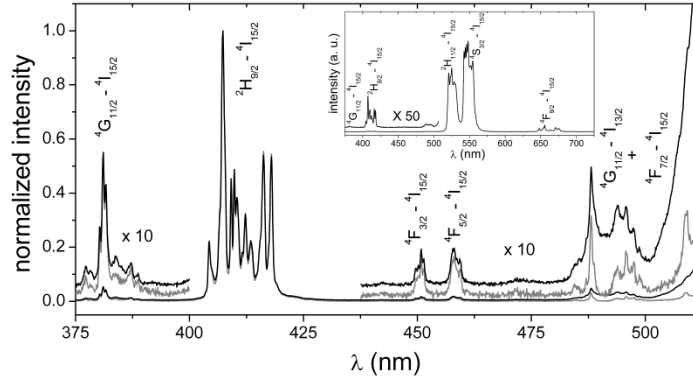


Fig. IV.48: Spectrul de luminescență prin conversie superioară pe proba de LGT:Er:Yb în domeniul UV-albastru. Linia neagră: spectrul ‘integral’ în domeniul albastru-UV. Linie gri: emisia intensă în verde (în dreapta figurii) a fost anulată prin alegerea convenabilă a fazei amplificatorului lockin. În medalion: spectrul de luminescență extins din UV până în roșu [IV-51]

Informații despre procesele care au loc la generarea luminescenței în vizibil și UV pentru pompaj în IR se obțin din dependența intensității luminoase de intensitatea pompajului, reprezentată în scală dublu logaritmică (‘log-log’).

În Figura IV.49 prezentăm o astfel de dependență în cazul luminescenței în UV, violet, verde și roșu produsă de LGT:Er:Yb ceramic pentru pompaj la 973 nm. În această reprezentare, panta dreptelor reprezintă ordinul procesului de conversie superioară. Diferența de pantă pentru nivelurile $^4S_{3/2}$ și $^2H_{11/2}$ (termalizate) se datorează încălzirii locale în timpul pompajului. Din valoarea pantelor se deduce că nivelurile ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) și $^4F_{9/2}$ sunt populate prin procese de doi fotoni pe când nivelurile $^2H_{9/2}$ și $^4G_{11/2}$ – prin procese de trei fotoni. Mai mult, se poate face o corelație: nivelul $^4G_{11/2}$ este alimentat de pe nivelul ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) iar nivelul $^2H_{9/2}$ este alimentat, în principal, de pe $^4F_{9/2}$ (în ambele cazuri diferența de pantă este $0.9 \approx 1$ – un foton în plus).

Pentru elucidarea mecanismelor de populare a diferitelor niveluri emițătoare, analizăm dependența intensității luminescenței lor de puterea de pompaj.

Pentru procesele de conversie superioară nesaturate, intensitatea luminescenței este proporțională cu puterea n a puterii de pompaj, unde n este numărul de fotoni necesari pentru a popula nivelul emițător. Într-o reprezentare dublu logaritmică, intensitatea luminescenței în funcție de puterea de pompaj, n este panta acestei dependențe.

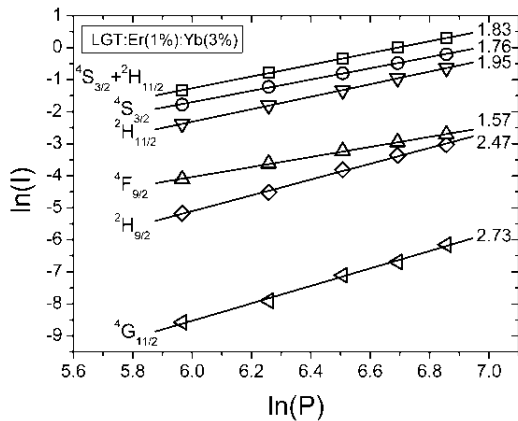


Fig. IV.49: Reprezentare dublu logaritmică a intensității luminescenței în funcție de intensitatea pompatului [IV-51].

Panta în reprezentarea dublu logaritmică a luminescenței verzi din Figura IV.49 este 1.83, ceea ce înseamnă un proces de 2 fotoni. Panta pentru luminescența roșie (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) este 1.57 (deasemenea un proces de 2 fotoni), datorită saturației nivelului intermediar (${}^4I_{13/2}$, în acest caz) [IV-51]. Temperatura locală crește, ca un rezultat al puterii de pompare.

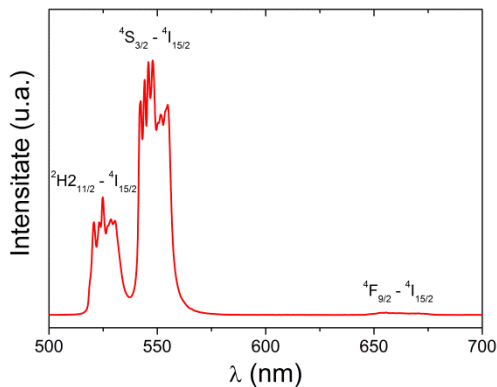


Fig. IV.50: Spectrul de luminescență în domeniul vizibil pe proba de LGT:Er:Yb

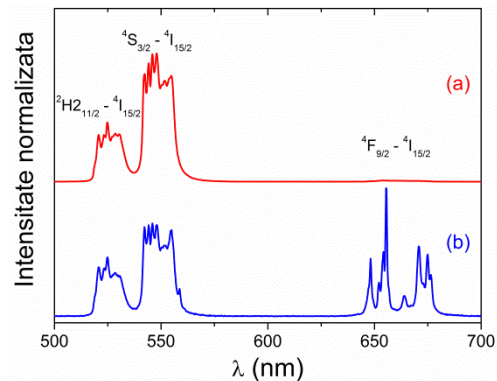


Fig. IV.51: (a) Spectrul de luminescență al pulberilor de LGT:Yb(3%):Er(1%) excitat în UV (tranziții de pompare: ${}^4I_{15/2} - {}^4G_{5/2}$, ${}^2K_{15/2}$, ${}^4G_{9/2}$). (b) Spectrul de luminescență al pulberilor de LGT:Yb(3%):Er(1%) obținut prin pompare în IR la 936nm. Spectrele nu sunt corectate pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor [IV-40].

Spectrul de luminescență al pulberilor de LGT:Yb(3%):Er(1%) excitat în UV (tranziții de pompare: ${}^4I_{15/2} - {}^4G_{5/2}$, ${}^2K_{15/2}$, ${}^4G_{9/2}$) este prezentat în Figura IV.51(a). Spectrul de luminescență al

pulberilor de LGT:Yb(3%):Er(1%) obținut prin pompaj în IR la 936nm este prezentat în Figura IV.51(b). Cea mai mare diferență între spectrul excitat în UV și cel excitat în IR este intensitatea tranziției din roșu: neglijabilă în raport cu cea din verde pentru pompaj UV, dar intensă, pentru pompaj în IR. Pentru pompajul UV, excitarea crește datorită tranzițiilor multifononice ale nivelului metastabil ($^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$) al Er^{3+} ; tranziția ($^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$) \rightarrow $^4I_{15/2}$ este responsabilă pentru luminescența verde. Nivelul $^4F_{9/2}$ este alimentat de la nivelul $^4S_{3/2}$ prin tranziții multifononice.

Reflectanță difuză

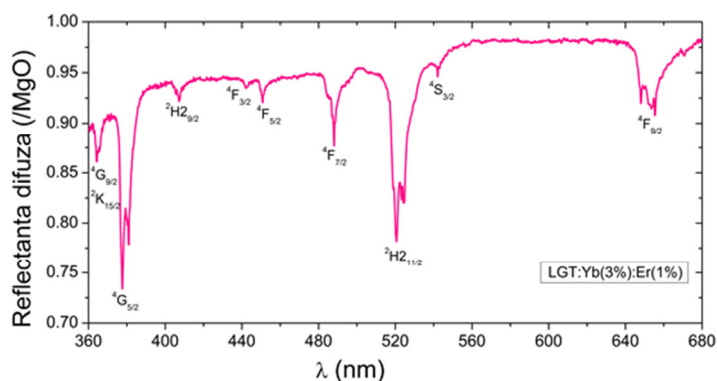


Fig. IV.52: Spectrul de reflectanță difuză pe proba de LGT:Yb:Er. Tranzițiile sunt evidențiate în grafic.

În Figura IV.52 este prezentat spectrul de reflectanță difuză pe proba de LGT:Yb:Er. Tranzițiile sunt evidențiate în grafic. Înclinarea spectrului spre lungimi de undă mici arată prezența centrilor de culoare.

Langat ceramic dopat cu Tm obținut prin reacție în fază solidă

LGT dopat cu Tm^{3+} (1%) a fost sintetizat folosind reacția în fază solidă. Detalii privind sinteza pot fi găsite în altă parte [IV-52]. Proba ceramică de LGT este o pastilă cu un diametru de 12 mm și cu grosimea de 1,5 mm. Partea din UV-vis a spectrului de absorbție a fost măsurată cu un monocromator Horiba Jobin - Yvon (1000M seria II) echipat cu un fotomultiplicator S-20 (EMI 9658B). Partea din IR a spectrului de absorbție a fost măsurată cu un monocromator Jarrell-Ash 1-m echipat cu un detector de Germaniu (Judson J16D). Semnalul de la detectori a fost prelucrat de un amplificator lock-in (SR 830 de la Stanford Research Systems). Linia de bază pentru spectrele de absorbție a fost măsurată pe proba ceramică de LGT nedopată sintetizată în

condiții similare și având aceleași dimensiuni. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

Spectrul de absorbție (absorbanța, $(\lambda) = -\ln(\frac{I}{I_0})$) este dat în Figura IV.53. Cu excepția ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$, tranzițiile prezentate în Figura IV.53 sunt tranziții de dipol electric pur [IV-53].

LGT este un cristal uniaxial (grup spațial P321, clasa 32, $Z = 1$ [IV-54]). Constantele de rețea sunt: $a = 8.236\text{\AA}$ și $c = 5.128\text{\AA}$ [IV-55] și volumul celulei elementare este 301.239\AA^3 .

Sunt $9.95887 \times 10^{21}\text{cm}^{-3} \approx 1 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ poziții de La^{3+} . Ionii de Tm^{3+} substituie La^{3+} în poziție dodecaedrică.

Una dintre problemele majore atunci când este vorba de spectrele de excitație sau reflectanță difuză, este calibrarea spectrelor. Aceste spectre sunt obținute în unități arbitrare. Autorii [IV-56, IV-57] au selectat nivelurile de energie pentru care multipleții excitați se dezexcită neradiativ foarte rapid. Pentru calibrare, au folosit timpul de viață al unui nivel despre care se știa că se dezexcită radiativ (${}^4I_{13/2}$ pentru Er^{3+} și ${}^4F_{3/2}$ pentru Nd^{3+}). Fischer și colaboratorii [IV-58] au transformat spectrele de reflectanță difuză ale $\text{Er}^{3+}:\text{NaYF}_4$ în spectre de absorbție, folosind teoria Kubelka-Munk [IV-59, IV-60].

În scopul de a separa absorbția de difuzie, au folosit probele sub forma de pulberi de diferite grosimi. Monteiro și colaboratorii [IV-61] au folosit o sferă integratoare pentru a măsura spectrul de absorbție în IR al complexilor cu Sm^{3+} (sub formă de pulberi diluate în KBr). Zhang și colaboratorii [IV-62] au calibrat spectrul de emisie al 1D_4 în $\text{Tb}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ prin durata sa de viață (foarte aproape de timpul de viață radiativ în probele diluate).

În spectrele de absorbție sau emisie ale Tm^{3+} , nu există nicio tranziție de dipol magnetic pură precum ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a Eu^{3+} . Cu toate acestea, contribuția dipolului magnetic asupra intensității tranziției ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ nu este neglijabilă și intensitatea acestei tranziții este, în general, suficient de mare pentru a fi măsurată cu precizie. Ne propunem să folosim pentru calibrarea spectrului de absorbție pentru probele ceramice policristaline dopate cu Tm^{3+} , tranziția ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ care are atât contribuții de dipol electric cât și de dipol magnetic. Spre deosebire de Referințele [IV-56, IV-57,

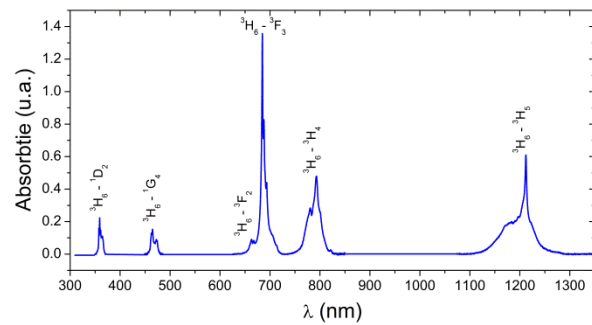


Fig. IV.53: Spectrul de absorbție al Tm^{3+} în proba de LGT ceramic [IV-53]

IV-62], metoda propusă nu necesită măsurători suplimentare ca cinetica luminescenței unui nivel metastabil cunoscut pentru dezexcitare radiativă. Metoda propusă poate fi aplicată pentru probe ceramice policristaline care sunt suficient de transparente ca să permită măsurarea spectrului de transmisie, dar structura lor granulară împrăștie lumina transmisă, grosimea "efectivă" a probei nefiind cunoscută. După câte știm, această metodă nu a fost aplicată pentru probe policristaline dopate cu Tm^{3+} .

În continuare voi prezenta metoda propusă prin efectuarea unei analize JO pe proba ceramică de langatit ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ - LGT) dopat cu Tm^{3+} .

Spectrul de absorbție înregistrat folosind proba noastră ceramică este mediat pe direcțiile de polarizare ca urmare a orientărilor aleatoare ale cristalitelor constituente. Conform teoriei JO, tăria tranziției de dipol electric este legată de spectrul de absorbție prin:

$$S_{ed}({}^3H_6, {}^sL_J) = \sum_{m=2,4,6} \Omega_m \left| \langle {}^3H_6 \| U^{(m)} \| {}^sL_J \rangle \right|^2 = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \frac{3ch(2J + 1)}{8N_0\pi^3\tilde{\lambda}e^2} \int_{abs.line} k(\lambda) d\lambda \quad [IV-57] \quad (IV.6)$$

unde $k(\lambda)$ este coeficientul de absorbție, N_0 este concentrația (în cm^{-1}) ionilor de pământuri rare în probă, $\tilde{\lambda}$ este lungimea de undă medie a tranzițiilor din spectru, n este indicele de refracție al materialului pentru lungimea de undă $\tilde{\lambda}$, $(n^2 + 2)^2/9n$ este corecția câmpului cristalin [IV-63], $|\langle \| U^{(m)} \| \rangle|^2$ sunt pătratele elementelor de matrice reduse în cuplaj intermediar și Ω_m sunt parametrii JO. Constantele rămase (e, c, h) au semnificațiile obișnuite.

Indicii de refracție pentru LGT sunt prezentați în Referința [IV-64]. Elementele de matrice $|\langle \| U^{(m)} \| \rangle|^2$ atât pentru absorbție cât și emisie au fost luate de la Referința [IV-65]. Lungimea de undă medie $\tilde{\lambda}$ a fost calculată cu relația IV.7.

$$\tilde{\lambda} = \int_{abs.line} \lambda k(\lambda) d\lambda / \int_{abs.line} k(\lambda) d\lambda. \quad (IV.7)$$

În cazul nostru, tăria tranziției de dipol electric este:

$$S_{ed}({}^3H_6, {}^sL_J) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3ch(2J + 1)}{8N_0e^2\pi^3\tilde{\lambda}} \int_{abs.line} k(\lambda) d\lambda - nS_{md}({}^3H_6, {}^sL_J) \right] \quad (IV.8)$$

unde $S_{md}({}^3H_6, {}^sL_J)$ este tăria tranziției de dipol magnetic. Tăria tranziției premise de dipol magnetic, practic nu depinde de materialul gazdă.

Datorită împrăștierii luminii care trece prin proba ceramică, drumul luminii este mai lung decât grosimea geometrică a probei. Grosimea "efectivă" a probei, d_{eff} , nu este cunoscută. Coeficientul de absorbție care a intrat în ecuațiile de mai sus este $k(\lambda) = A(\lambda)/d_{eff}$, unde $A(\lambda)$

este absorbanța. Rezultă că ariile liniilor de absorbție sunt cunoscute până la factorul de scară $1/d_{eff}$ [IV-53].

În cele ce urmează, presupunem că în domeniul de lungimi de undă considerat, condițiile de împrăștiere nu se schimbă în mod semnificativ și același factor de scală (grosimea efectivă) poate fi folosit pentru cele cinci tranziții prezentate în Figura IV.53. Observăm că probleme similare ar putea apărea în cazul spectrelor de reflexie difuză sau spectrele de excitație a probelor sub formă de pulberi. De exemplu, atunci când se măsoară spectrele de excitație în probe policristaline sau sub forma de pulberi, adâncimea de pătrundere și lungimea drumului radiației de pompaj, precum și luminescența emisă ar putea depinde de lungimea de undă de excitație [IV-53].

Nu putem folosi spectrul de luminescență (ca pentru materialele dopate cu Eu^{3+}) pentru obținerea parametrilor JO ai fosforului cu conversie superioară, datorită suprapunerii benzilor de luminescență. Această suprapunere este rezultatul structurii specifice a nivelurilor energetice ale dopanților (rezonanțele energetice) care asigură însăși conversia superioară în sine.

O dificultate în aplicarea teoriei JO la Tm^{3+} este numărul redus (doar șapte) de tranziții de absorbție disponibile în domeniul de transparență obișnuit. De fapt, există doar șase linii de absorbție, pentru că benzile de absorbție corespunzătoare ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ și ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ sunt suprapuse. În cazul nostru, din cauza dificultăților experimentale, nu putem măsura cu exactitate spectrul tranziției ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$. Prin urmare, în această teză voi folosi doar cinci linii de absorbție (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$).

Prin colectarea constantelor din ecuațiile de mai sus, definim:

$$K = \frac{27ch(2J+1)}{8\pi^3 N_0 e^2} \frac{1}{d_{eff}}. \quad (\text{IV.9})$$

Concentrația Tm^{3+} este $N_0 = 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ și $J = 6$.

Sistemul de cinci ecuații JO este:

$$\sum_{m=2,4,6} \Omega_m \left\langle \left\langle {}^3\text{H}_6 \left\| U^{(m)} \right\| {}^3\text{H}_5 \right\rangle \right\rangle - \frac{n}{(n^2+2)^2} \tilde{\lambda} K \int_{\text{abs.line}} A(\lambda) d\lambda = -\frac{9n^2}{(n^2+2)^2} S_{md}({}^3\text{H}_6, {}^3\text{H}_5) \quad (\text{IV.10})$$

$$\sum_{m=2,4,6} \Omega_m \left\langle \left\langle {}^3\text{H}_6 \left\| U^{(m)} \right\| {}^S\text{L}_J \right\rangle \right\rangle^2 - \frac{n}{(n^2+2)^2} \tilde{\lambda} K \int_{\text{abs.line}} A(\lambda) d\lambda = 0$$

unde ${}^S\text{L}_J = {}^3\text{H}_4, {}^3\text{F}_{2,3}, {}^1\text{G}_4$, și ${}^1\text{D}_2$.

Există patru parametri ce urmează să fie determinați: $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$, și K (inclus în vectorul X), și cinci ecuații. Cea mai bună soluție în aproximația celor mai mici pătrate, este dată de

ecuația matricială $\mathbf{X}=(\mathbf{A}^T\mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}^T\mathbf{B}$ unde \mathbf{A} este matricea sistemului, \mathbf{A}^T matricea sa transpusă și \mathbf{B} este vectorul cu termeni liberi cu o singură componentă nenulă: $B_1 = -\left[9n^2/(n^2+2)^2\right]S_{md}(^3H_6, ^3H_5)$ cu $S_{md}(^3H_6, ^3H_5)=40.02\times 10^{-22}cm^2$ [IV-63].

Rezolvând ecuațiile, am obținut: $\Omega_2 = 2,65 \times 10^{-20}cm^2$, $\Omega_4 = 0,80 \times 10^{-20}cm^2$, $\Omega_6 = 1,86 \times 10^{-20}cm^2$, iar $K = 1,99 \times 10^{-17}cm^2$. Menționez că, până la acest moment, nu a fost necesară nicio informație despre concentrația probei; constanta K este invers proporțională cu N_0d_{eff} .

O estimare a preciziei calculelor parametrilor Ω_t este dată de abaterea rms $\Delta = [(\Sigma\delta^2)/(q-p)]^{1/2}$ unde δ este diferența dintre valorile calculate și cele experimentale ale integralelor din spectrele de absorbție, $q = 5$ este numărul de tranziții analizate și $p = 4$ este numărul parametrilor.

Valoarea abaterii rms calculate în cazul nostru este $1,41 \times 10^{-7}cm$, ceea ce denotă o bună concordanță între datele calculate și datele experimentale și, prin urmare, o precizie bună în determinarea parametrilor de intensitate.

Tabelul IV.3: Lungimile de undă medii ($\tilde{\lambda}$), indicii de refracție (n) și integralele măsurate și calculate pentru 5 benzi de absorbție ale Tm^{3+} în LGT:

Tranziția	$\tilde{\lambda}$ (μm)	n	$\int A(\lambda)d\lambda$ <i>masurat</i> (cm)	$\int A(\lambda)d\lambda$ <i>calculat</i> (cm)
$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	1.196	1.9235	19.88×10^{-7}	21.04×10^{-7}
$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	0.786	1.9370	11.82×10^{-7}	11.68×10^{-7}
$^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$	0.684	1.9441	13.95×10^{-7}	13.63×10^{-7}
$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	0.469	1.9784	1.55×10^{-7}	0.83×10^{-7}
$^3H_6 \rightarrow ^1D_2$	0.361	2.0294	1.36×10^{-7}	1.41×10^{-7}

Tabelul IV.3 conține integralele măsurate și calculate pentru spectrele de absorbție, lungimile de undă medii ($\tilde{\lambda}$), indicii de refracție (n) pentru cinci tranziții de absorbție a Tm^{3+} în LGT.

Folosind parametrii JO, am calculat probabilitățile tranzițiilor de dipol electric, timpul de viață radiativ și rapoartele de ramificație. Probabilitatea tranzițiilor de dipol electric între $|^sL_J\rangle$ și $|^{s'}L'_{J'}\rangle$ este:

$$A_{ed}(^sL_J, ^sL'_J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\tilde{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{m=2,4,6} \Omega_m \left| \langle ^sL_J \| U^{(m)} \| ^sL'_J \rangle \right|^2. \quad (IV.11)$$

Probabilitatea tranziției de dipol magnetic a fost obținută folosind relația $A_{md} = (n/n')^3 A'_{md}$ unde n este indicele de refracție al LGT și A'_{md} , n' sunt probabilitatea tranziției de dipol magnetic și indicele de refracție pentru materialul de referință: Tm:YLiF₄ [IV-66] pentru tranzițiile ¹D₂ și sticla de Tm:TZPPN [IV-67], pentru cele rămase.

Timpul de viață radiativ al unei stări excitate $|^sL_J\rangle$ este calculat ca $\tau_{rad}(^sL_J) = [\sum_{^sL'_J} A(^sL_J, ^sL'_J)]^{-1}$ unde $A(^sL_J, ^sL'_J)$ este suma probabilităților tranzițiilor de dipol electric și dipol magnetic.

Raportul de ramificare β pentru o tranziție între $|^sL_J\rangle$ și $|^sL'_J\rangle$ este obținut ca $\beta(^sL_J, ^sL'_J) = A(^sL_J, ^sL'_J) \tau_{rad}(^sL_J)$.

Rezultatele (A_{ed} , A_{md} , τ_{rad} , și β), împreună cu lungimile de undă de emisie, indicii de refracție și timpii de viață experimentali (τ_{exp}) sunt prezentate în Tabelul IV.4.

Indicii de refracție la lungimi de undă îndepărtate, de la 2,3 μm către IR nu au putut fi calculați cu ajutorul ecuației Sellmeier de la Referința [IV-64], care a fost obținută folosind măsurători în domeniul de lungimi de undă 0.365-2.3254 μm. Aceasta explică absența indicilor de refracție în Tabelul IV.4 pentru lungimi de undă foarte mari. Din fericire, pentru astfel de lungimi de undă mari, probabilitățile tranzițiilor de dipol electric (și, de asemenea, de dipol magnetic) sunt neglijabile. Timpul de viață măsurat τ_{meas} al nivelului metastabil este dat de:

$$(\tau_{meas})^{-1} = A_{rad} + W_{mp} + W_{cr} \quad (IV.12)$$

unde A_{rad} este probabilitatea tranziției radiative, W_{mp} este probabilitatea tranziției multifonice și W_{cr} este probabilitatea proceselor de relaxare încrucișată ce implică nivelul luminescent. În [IV-52], analizând cinetica luminescenței nivelurilor ¹D₂, ¹G₄ și ³H₄ ale Tm³⁺ în LGT, am estimate contribuția relaxărilor încrucișate la cinetica luminescenței acestor niveluri și am găsit timpul de viață în absența relaxărilor încrucișate. Valoarea τ_{exp} dată în Tabelul IV.4 conține numai contribuția radiativă și multifonică. Un acord destul de bun a fost obținut între τ_{rad} și τ_{exp} pentru ¹G₄ și ³H₄.

Tabelul IV.4: Lungimile de undă de emisie ($\tilde{\lambda}_{em}$), indicele de refracție (n), probabilitățile tranzițiilor de dipol electric (A_{ed}) și dipol magnetic (A_{md}), timpul de viață radiativ (τ_{rad}), timpul de viață măsurat experimental (τ_{exp}) și rapoartele de ramificare (β) pentru Tm^{3+} în LGT [IV-52].

Tranziția	$\tilde{\lambda}_{em}$ (μm)	n	A_{ed} (s^{-1})	A_{md} (s^{-1})	τ_{rad} (μs)	τ_{exp} (μs)	β
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$	1.555	1.9175	170.36	0	28.6	10	0.005
$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	0.796	1.9365	849.35	74.63			0.026
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$	0.760	1.9386	1152.73	123.83			0.036
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	0.668	1.9455	2616.89	0			0.075
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	0.520	1.9659	246.84	0			0.008
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$	0.458	1.9817	19214.40	0			0.549
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$	0.365	2.0264	10531.65	0			0.301
$^1G_4 \rightarrow ^3F_2$	1.560	1.9175	21.16	0	253	207	0.005
$^1G_4 \rightarrow ^3F_3$	1.428	1.9194	118.90	4.82			0.031
$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	1.122	1.9251	437.21	44.13			0.122
$^1G_4 \rightarrow ^3H_5$	0.753	1.9390	1555.34	171.99			0.437
$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$	0.640	1.9483	324.58	14.98			0.086
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	0.460	1.9811	1263.00	0			0.319
$^3F_2 \rightarrow ^3F_3$	16.447	-	-	-	360		-
$^3F_2 \rightarrow ^3H_4$	4.125	-	-	-			-
$^3F_2 \rightarrow ^3H_5$	1.497	1.9184	393.98	0			0.142
$^3F_2 \rightarrow ^3F_4$	1.076	1.9262	715.43	0			0.259
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	0.673	1.9451	1657.11	0			0.599
$^3F_3 \rightarrow ^3H_4$	5.507	-	-	-	161		-
$^3F_3 \rightarrow ^3H_5$	1.647	1.9162	431.15	0			0.070
$^3F_3 \rightarrow ^3F_4$	1.151	1.9244	209.48	75.50			0.046
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	0.702	1.9426	5476.71	0			0.884
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2.350	1.9069	18.40	11.25	476	452	0.014
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1.456	1.9190	152.24	24.56			0.084
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	0.805	1.9360	1892.97	0			0.902
$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	3.826	-	-	-	1935		-
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	1.224	1.9229	412.67	104.09			1.000

Valoarea grosimii efective a probei de LGT este obținută utilizând valoarea K: $d_{eff} \approx 0,60$ cm, de aproximativ patru ori mai "groasă" decât grosimea geometrică (0,15 cm). Valoarea d_{eff} reprezintă o medie a valorilor obținute pe diferite "drumuri" în interiorul probei și pe cele cinci benzi de absorbție folosite în analiza JO.

Pentru probele omogene din punct de vedere optic (de exemplu cristale, sticle, ceramici transparente), grosimea efectivă este egală cu grosimea geometrică a probei. În astfel de cazuri, valoarea K poate fi utilizată pentru a găsi concentrația speciilor absorbante din probă. Acest lucru este util mai ales pentru monocristale, deoarece concentrația este întotdeauna dificil de măsurat cu exactitate.

Valoarea relativ mare a lui Ω_2 (în raport cu Ω_4 și Ω_6) poate fi legată de sensibilitatea lui Ω_2 la simetria din apropiere (abaterea de la simetria de inversie) și covalența legăturii [IV-68]. Simetria locală în LGT este C_2 .

Valoarea parametrului Ω_2 este mai mare pentru oxigen ca ligand decât pentru alți liganzi; parametrii Ω_4 și Ω_6 depind de efecte la distanță mai mare; matrici rigide, ca oxizii, au Ω_4 și Ω_6 scăzut [IV-69]. Aceeași relație ($\Omega_2 > \Omega_4, \Omega_6$) a fost obținută pentru Er^{3+} în LGT [IV-70] și în langasit ($La_3Ga_5SiO_{14}$, LGS, un cristal cu structură similară cu LGT și simetrie locală C_2) [IV-71], sau pentru Tm^{3+} : LGS [IV-72].

Concluzii

Parametrii Judd - Ofelt pentru Tm^{3+} în langasit ceramic au fost obținuți din spectrul de absorbție. Deoarece structura granulară a probei ceramice împrăștie lumina transmisă, grosimea "efectivă" a probei nu este cunoscută și spectrul de absorbție trebuie calibrat în mod independent. Contribuția probabilității tranziției de dipol magnetic la tranziția ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ a fost folosită pentru calibrarea spectrului de absorbție.

Până în prezent nu a fost utilizată contribuția dipolului magnetic la probabilitatea tranziției ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ pentru a calibra spectrul de absorbție al Tm^{3+} .

Langasit dopat cu Yb și Tm obținut prin metoda sol-gel Pechini

Luminescența prin conversie superioară în nanocristale de LGS dopate cu Tm^{3+} și Yb^{3+} nu a fost încă raportată. Nanopulberile dopate au fost preparate printr-o metoda sol-gel Pechini. Nanopulberile au fost tratate termic în aer, la diferite temperaturi (750°C, 800°C, 900°C și 1000°C) timp de 5 ore. Puritya fazei langasit a fost verificată prin difracție de raze X folosind difractometrul Rigaku MiniFlexII (Cu, Ka).

Proba de LGS:Yb:Tm a fost caracterizată prin spectroscopie optică (luminescență, absorbție, măsurători de cinetică a luminescenței). Luminescența pulberilor de LGS:Yb:Tm a fost excitată în IR, la 973 nm, cu o diodă laser DioMod980/30/400. Pentru măsurători de cinetică a luminescenței, luminescența a fost excitată cu un oscilator optic parametric Quantel Rainbow OPO. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

Difracția de raze X - XRD

Difractogramele de raze X pentru LGS:Yb:Tm sunt prezentate în Figura IV.54.

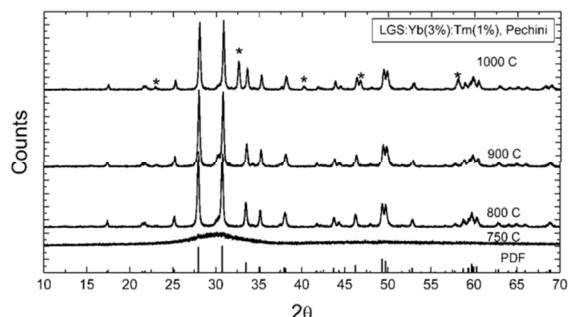


Fig. IV.54: Difractogramele de raze X pe nanopulberile de langasit dopate cu Yb^{3+} și Tm^{3+} tratate la diferite temperaturi. Pe lângă liniile ce aparțin fazei de langasit mai apar și niște extralini ce aparțin fazei de perovschit.

În afara liniilor de difracție ale fazei de LGS (card de PDF-01-070-7027), alte linii (prezente în spectrul XRD al probei calcinate la 1000°C), sunt observate. Aceste "extralini", notate cu "*", aparțin fazei de perovschit $LaGaO_3$ (cardul de PDF-00-041-1103). Dimensiunea nanocrystalitelor (domeniul de coerență) este de aproximativ 38 nm.

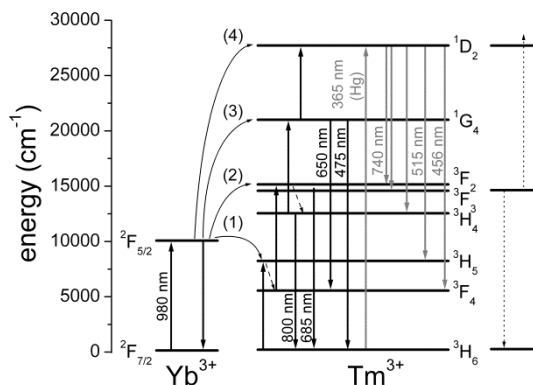


Fig. IV.55: Schema nivelurilor de energie ale Yb^{3+} și Tm^{3+} . Procesele de transfer de energie $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ [56]: (1) ($^2F_{5/2}, ^3H_6$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^3H_5$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^3F_4$); (2) ($^2F_{5/2}, ^3F_4$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^3F_{2,3}$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^3H_4$); (3) ($^2F_{5/2}, ^3H_4$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^1G_4$) + fononi; (4) ($^2F_{5/2}, ^1G_4$) \rightarrow ($^2F_{7/2}, ^1D_2$) + fononi

Când excităm în IR, proba emite în UV(370nm),albastru (465 nm), roșu (650 nm) și în IR (800nm).

Spectre de luminescență

Montajul experimental pentru măsurătorile de luminescență și de absorbție în vizibil conține un monocromator Horiba Jobin-Yvon (modelul 1000MP), un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lock-in SR 830 on-line cu un calculator (Figurile III.5 și III.7).

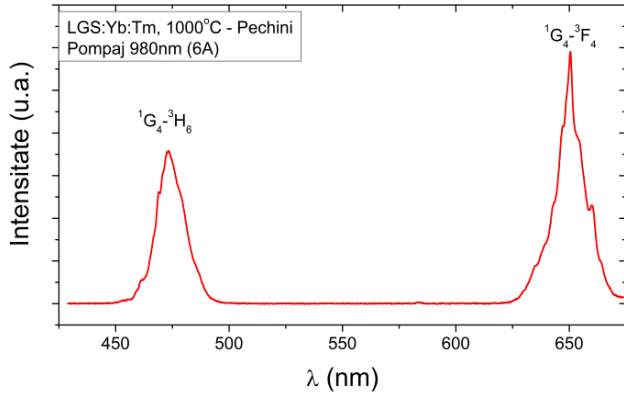


Fig. IV.56: Spectrul de luminescență prin conversie superioară pentru proba de LGS:Yb:Tm tratată la 1000°C

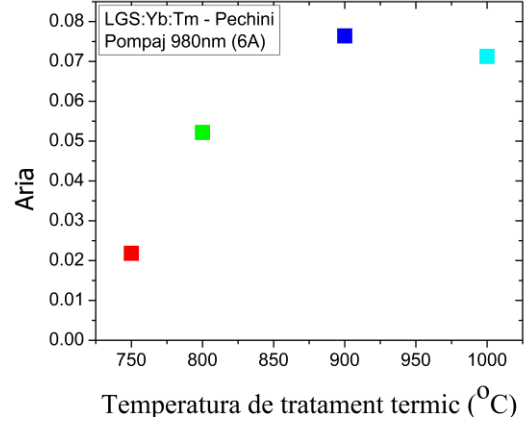


Fig. IV.57: Dependența ariei de sub spectrul de luminescență a LGS:Yb:Tm în funcție de temperatura de tratament termic

Cinetica luminescenței

În Tabelul IV.5 sunt dați timpii de viață ai nivelurilor metastabile 1G_4 (650 nm) și 3H_4 (792 nm) ai probei de LGS:Tm:Yb în funcție de temperatura de tratament termic.

Tabel IV.5: Timpii de viață ai eficienței nivelurilor metastabile în nanopulberile de LGS:Tm:Yb în funcție de temperatura de tratament termic. Pompaj cu OPO ($\lambda = 475$ nm)

LGS:Yb(3%):Tm(1%)	1G_4 (650 nm)	3H_4 (792 nm)
750°C	84.603 μ s	93.53 μ s
800°C	95.79 μ s	98.37 μ s
900°C	112.77 μ s	107.78 μ s
1000°C	118.17 μ s	134.97 μ s

Concluzii

Nanopulberile de langasit dopate cu Tm(1%) și Yb(3%) au fost sintetizate, pentru prima dată, prin metoda Pechini modificată.

Conform difractogramelor de raze X, cristalizarea începe deja de la 750°C. Pentru temperaturile de tratament termic de 800 și 900°C, se obține doar faza de langasit pură. Pentru temperaturi mai mari de tratament termic (1000°C) s-au observat și urme de LaGaO₃.

Dimensiunea cristalitelor variază de la 35 nm (temperatura de tratament termic 800°C) până la 41 nm (temperatura de tratament termic 1000°C).

Intensitatea luminescenței integrale crește odată cu temperatura de tratament termic.

Langatat ceramic dopat cu Yb și Tm obținut prin reacție în fază solidă

Folosind reacția în fază solidă am sintetizat următoarele probe de langatat: LGT dopat cu Yb (0.1%), LGT dopat cu Tm (0.1%), LGT dopat cu Tm (1%), LGT dopat cu Tm (5%) și LGT dopat cu Tm (1%) și Yb (3%). Cantități stoichiometrice de oxizi de înaltă puritate (La_2O_3 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3), au fost amestecate într-un mojar de agat, presate cu o presă hidraulică la 2,5 MPa și apoi tratate termic în aer la 1350°C timp de 35 de ore. Ca rezultat al tratamentului termic, se obține o probă solidă, ceramică. Proba a fost tăiată, șlefuită și spălată într-o baie cu ultrasunete pentru a îndepărta particulele abrazive.

Luminescența probei solide de LGT:Tm(1%):Yb(3%) fost excitată în albastru, cu laserul cu argon (Melles Griot, 35LAP431-230) și în IR, la 973 nm, cu dioda laser DioMod980/30/400. Montajul experimental pentru măsurătorile de luminiscentă în domeniul UV-vizibil conține un monocromator Horiba Jobin-Yvon (model 1000MP), un fotomultiplicator S-20 și un amplificator lockin SR830 on-line cu un calculator. Fasciculul de pompaj a fost modulat folosind chopperul mecanic (modelul SR450), pentru a permite îmbunătățirea selectivității printr-o alegere corespunzătoare a fazei amplificatorului lockin (Figura III.5).

Pentru luminescența în IR, monocromatorul Horiba Jobin-Yvon a fost înlocuit cu un monocromator Jarrell Ash 1 m și a fost folosit un detector InGaAs (Hamamatsu G5851-23); pentru măsurarea cineticii luminescenței nivelului $^3\text{H}_4$, a fost folosit un fotomultiplicator S-1. Deoarece pastilele de LGT nu au fost opace, am putut măsura spectrele de absorbție.

Pentru măsurători de cinetica a luminescenței, luminescența a fost excitată în UV (cu armonica a treia a unui laser în pulsuri Nd: YAG), în albastru (la 465 nm), în roșu (la 685 nm) și în IR (la 800 și 900 nm), cu Quantel Rainbow OPO și analizate cu osciloscopul Tektronix 2024B. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

În contrast cu cristalul de langatat crescut în aer, care prezintă o culoare roșiatică destul de puternică datorită centrelor de culoare [IV-73], proba noastră de ceramică, deși tratată în aer pentru un timp destul de lung, nu prezintă culoarea roșiatică. Numai suprafața probei prezintă

această colorație [IV-51]. Reducerea culorii roșiatice permite o observare mai ușoară a luminescenței emise în albastru și UV.

Difracție de raze X - XRD

Toate probele sintetizate au fost verificate pentru puritatea fazei cu ajutorul difracției de raze X. Ca un exemplu, difractograma de raze X pe proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) este prezentată în Figura IV.58.

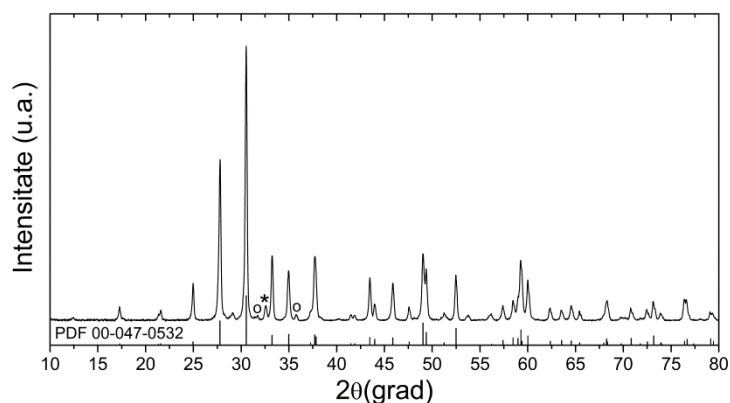


Fig. IV.58: Difractograma de raze X pe proba de LGT:Yb:Tm. Liniile de difracție ce aparțin fazei de langat (card PDF-00-047-0532) sunt identificate; pe lângă aceste linii de difracție, sunt observate și linii de difracție (de intensitate foarte scăzută) ce aparțin fazelor de LaGaO_3 (card PDF-01-072-8227) și $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (card PDF-00-041-1103), notate cu (*) și (o) [IV-52].

Liniile de difracție prezentate în Figura IV.58 aparțin fazei de langat (card PDF-00-047-0532). Pe lângă aceste linii de difracție, apar în plus, linii de difracție de intensitate foarte scăzută, notate cu (*) și (o), care ar putea fi atribuite, fazei de LaGaO_3 (card - PDF 01-072-8227) și, respectiv fazei de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (card - PDF 00-041-1103). Prezența acestor faze (LaGaO_3 și $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) a fost observată, deasemenea cantități mici în monocristalele de LGT [IV-73, IV-74, IV-75].

Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție pe proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) obținută prin reacție în fază solidă, măsurate în domeniile UV-vis și în IR, sunt prezentate în Figurile IV.59 și IV.60. Din

cauza limitărilor experimentale (sensibilitatea spectrală a Detectorului InGaAs) spectrele de absorbție au fost măsurate în intervalul de lungimi de undă 325-1800 nm.

Pentru o mai mare claritate, s-au extras liniile de bază. Rezultatele noastre sunt similare cu cele obținute de Wang și colaboratorii pentru cristale de langasit dopate cu Tm^{3+} [IV-76, IV-77].

Deoarece pentru Yb^{3+} valorile lui J sunt semiîntregi, în timp ce pentru Tm^{3+} sunt întregi, nu se poate face confuzie între nivelurile de energie ale Yb^{3+} și Tm^{3+} , și nicio notație suplimentară nu va fi necesară.

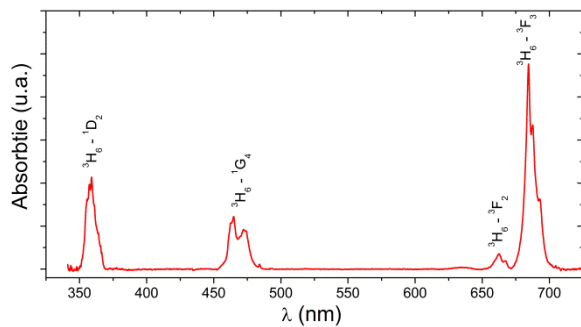


Fig. IV.59: Spectrul de absorbție în domeniul UV – VIS pentru proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) [IV-52].

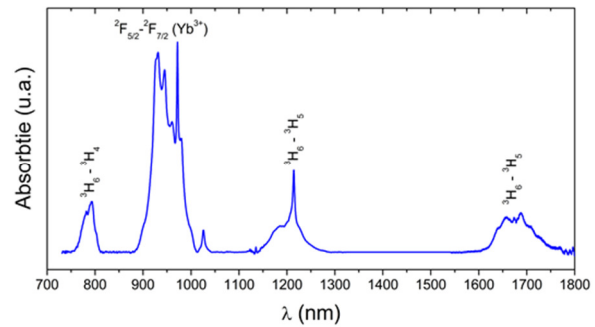


Fig. IV.60: Spectrul de absorbție în domeniul IR pentru proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%). Spectrul este limitat la 1800 nm din cauza limitărilor experimentale [IV-52].

După cum putem vedea, spectrul de absorbție al Yb^{3+} în ceramica noastră (Figura IV.60) arată diferit în comparație cu absorbția Yb^{3+} în spectrele măsurate pe cristale [IV-78, IV-79]. Diferența între spectrul de absorbție pe proba noastră de ceramică și în cristale este legată de prezența difuziei luminii sursei de pompaj în proba noastră. Măsurătorile noastre au arătat că această diferență este mai vizibilă odată cu creșterea grosimii probei de ceramică. O formă similară a spectrului de absorbție a Yb^{3+} în proba noastră de ceramică a fost obținută în urma măsurătorilor de reflectanță difuză.

Spectre de luminescență

Spectrele de luminescență pe proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) au fost excitate la 365 nm (tranziția $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$), la 465,8 nm (tranziția $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$) și prin conversie superioară la 973 nm, prin absorbția Yb^{3+} (tranziția $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$). Spectrele de luminescență în domeniul de lungimi de undă 430 - 780 nm, excitate la 365 nm, sunt date în Figura IV.61.

În acest domeniu, se observă luminescența de pe nivelurile 1D_2 și 1G_4 (Figura. IV.61(a)).

Pentru o identificare mai ușoară a tranzițiilor de luminescență, tranzițiile de pe nivelurile 1G_4 (Figura IV.61(b)) sau de pe 1D_2 (Figura IV.61(c)) au fost eliminate prin alegerea convenabilă a fazei amplificatorului lockin. După cum vom vedea, separarea liniilor de luminescență este posibilă datorită diferenței mari a timpilor de viață a acestor niveluri.

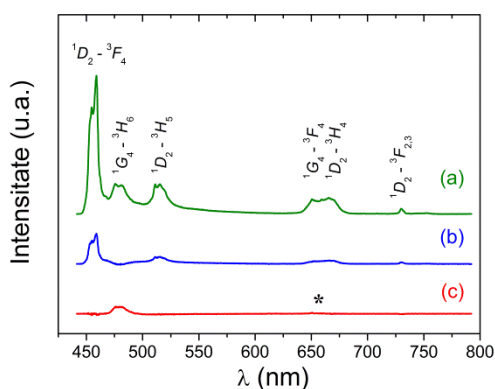


Fig. IV.61: Spectrul de luminescență al probei de LGT:Yb(3%):Tm(1%) excitat la 365 nm (tranziția $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$). (a) toate tranzițiile; (b) tranzițiile de pe nivelul 1G_4 au fost eliminate prin alegerea convenabilă a fazei amplificatorului lockin; (c) tranzițiile de pe nivelul 1D_2 au fost eliminate. Simbolul (*) marchează poziția tranziției $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ pe curba (c) [IV-52].

În Figura IV.62 este prezentat spectrul de luminescență (excitat la 488 nm cu laserul cu argon) în domeniul de lungimi de undă 700 - 1900 nm. Prezența luminescenței Yb^{3+} când se pompează în nivelul 1G_4 al Tm^{3+} (la 488 nm) denotă existența transferului de energie de la Tm^{3+} la Yb^{3+} , care este un transfer înapoi de energie ("back-transfer"). Intensitatea slabă a luminescenței Yb^{3+} denotă o populație slabă a nivelului $^2F_{5/2}$ din cauza ratei scăzute a procesului de transfer înapoi de energie.

Spre deosebire de spectrul de absorbție al Yb^{3+} în proba noastră ceramică, care diferă de cel măsurat în monocristale, spectrul de emisie al Yb^{3+} în LGT:Yb(3%):Tm(1%) este mai asemănător cu spectrele de emisie în monocristale [IV-78, IV-79], cu excepția raportului (modificat prin reabsorbție) dintre intensitatea liniei zero-fononice și restul spectrului.

Schema nivelurilor de energie ale Tm^{3+} posedă o serie de rezonanțe energetice care face posibil procesul de conversie superioară. În același timp, aceste rezonanțe conduc la procese de relaxare încrucișată CR1 ($^3H_6, ^1D_2$) \rightarrow ($^1G_4, ^3F_4$), CR2 ($^3H_6, ^1D_2$) \rightarrow ($^3F_{2,3}, ^3H_4$), CR3 ($^3H_6, ^1G_4$) \rightarrow ($^3F_2, ^3F_4$), CR4 ($^3H_6, ^1G_4$) \rightarrow ($^3H_4, ^3H_5$), CR5 ($^3H_6, ^1G_4$) \rightarrow ($^3H_5, ^3H_4$), și CR6 ($^3H_4, ^3H_6$) \rightarrow ($^3F_4, ^3F_4$) [IV-80, IV-81].

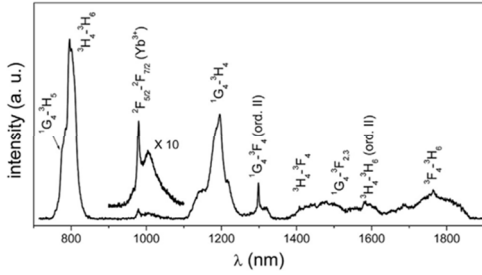


Fig. IV.62: Spectrul de emisie în domeniul IR (excitat la 488 nm) pentru LGT:Yb(3%):Tm(1%) [IV-52].

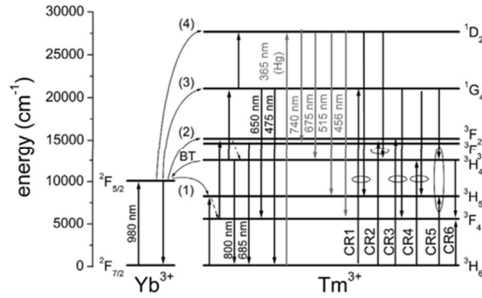


Fig. IV.63: Schema nivelurilor de energie pentru Tm³⁺ și Yb³⁺. (1)-(4): procesul de transfer de energie Yb³⁺ → Tm³⁺; BT: "back-transfer"; săgețile descendente cu negru: liniile de luminescență observate prin pompaj prin conversie superioară; săgețile descendente gri: liniile de luminescență observate prin pompaj la 365 nm; CR1-CR6: procese de relaxare încrucișată ce implică nivelul fundamental 3H_6 al Tm³⁺) [IV-52].

Procesele de relaxare încrucișată CR1-CR6 sunt prezentate în schema nivelurilor de energie (Figura IV.63) împreună cu procesele de conversie superioară și tranzițiile observate. Comparând Figurile IV.60 și IV.62 observăm că atât transferul direct Yb³⁺ → Tm³⁺ (${}^2F_{5/2}$, 3H_6) → (${}^2F_{7/2}$, 3H_5), notată (1) în Figura IV.63, cât și transferul înapoi Tm³⁺ → Yb³⁺ (${}^2F_{7/2}$, 3H_4) → (${}^2F_{5/2}$, 3H_6) (BT, în Figura IV.63) nu sunt rezonante și sunt, astfel, procese asistate de fononi.

În Figura IV.64 este dat spectrul de luminescență prin conversie superioară în domeniul UV - vis - IR apropiat; pompajul are loc în Yb³⁺ la 973 nm.

Procesele de conversie superioară responsabile pentru populația nivelurilor metastabile ale Tm³⁺ sunt prezentate în Figura IV.63: (1) (${}^2F_{5/2}$, 3H_6) → (${}^2F_{7/2}$, 3H_5) urmat de tranziția multifonică 3H_5 → 3F_4 ; (2) (${}^2F_{5/2}$, 3F_4) → (${}^2F_{7/2}$, ${}^3F_{2,3}$) urmată de tranziția multifonică ${}^3F_{2,3}$ → 3H_4 ; (3) (${}^2F_{5/2}$, 3H_4) → (${}^2F_{7/2}$, 1G_4); și (4) (${}^2F_{5/2}$, 1G_4) → (${}^2F_{7/2}$, 1D_2).

Nivelul 3H_4 ce emite în IR (la 800 nm) este populat printr-un proces ce implică doi fotoni, 1G_4 (care emite în albastru și roșu) - printr-un proces ce implică trei fotoni, în timp ce 1D_2 printr-un proces de patru fotoni. Remarcăm o luminescență UV foarte slabă de pe 1D_2 , datorită proceselor de rang înalt.

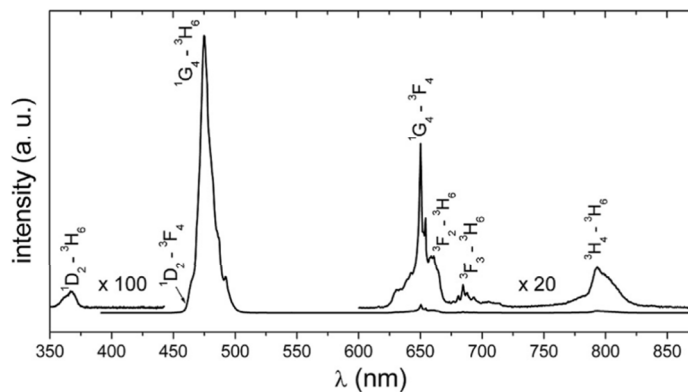


Fig. IV.64: Spectrul de luminescență prin conversie superioară în domeniul UV-vis-IR apropiat pentru proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%). Spectrul nu este corectat pentru sensibilitatea spectrală a aparatelor. Spectrul de luminescență al tranziției $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ este suprapus cu spectrul tranziției $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ [IV-52].

Dependența intensității luminescenței prin conversie superioară de puterea de pompaj (reprezentare log-log) este prezentată în Figura IV.65. Din cauza intensității foarte slabe a luminescenței în UV (tranziția $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), dependența ei de puterea de pompaj nu este dată în Figura IV.65. Pantele din reprezentarea dublu-logaritmică a intensității luminescenței, originare de pe 1G_4 sunt 2,54 (luminescență albastră) și 2,46 (luminescență roșie), confirmând procesul de trei fotoni ((1) + (2) + (3) din Figura IV.63).

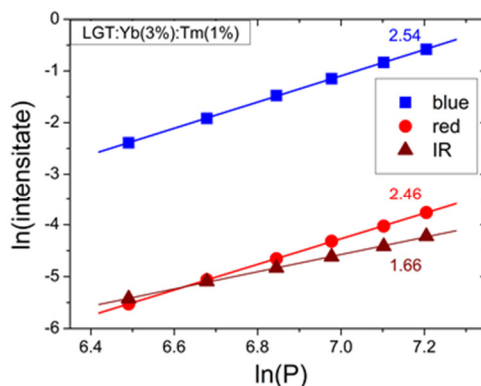


Fig. IV.65: Reprezentarea dublu logaritmică a intensității luminescenței în funcție de puterea de pompaj IR (P în mW) pentru proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) [IV-52].

Panta pentru luminescența de la 800 nm (tranziția $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) este 1.66 - proces de doi fotoni ((1) + (2)). Diferența între panta luminescenței albastre și roșii poate fi explicată prin componența liniilor de luminescență albastră și roșii: banda albastră conține, pe lângă luminescența $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, o contribuție (neglijabilă) de la $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Figura IV.64), în timp ce

linia roșie conține, pe lângă luminescența tranziției $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, o contribuție de la $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, nivelurile termalizate ($^3F_2, ^3F_3$) fiind populate printr-un proces de doi fotoni. Considerăm că, din cauza distanței mari (4.25\AA [IV-40]) între două poziții cele mai apropiate A, contribuția procesului cooperativ $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ la populația nivelului 1G_4 este neglijabilă.

Populațiile nivelurilor Tm^{3+} implicate în procesele de emisie prin conversie superioară sunt influențate de procesele de relaxare încrucișată prezentate în Figura IV.63. Investigăm aceste procese folosind cinetica nivelurilor metastabile ale Tm^{3+} : 1D_2 , 1G_4 și 3H_4 . Datorită proceselor de relaxare încrucișată în sistemul Tm^{3+} (Figura IV.63), cinetica nivelurilor metastabile 1D_2 , 1G_4 și 3H_4 este neexponențială. Am analizat cinetica nivelurilor 1D_2 și 1G_4 cu modelul Inokuti-Hirayama [IV-82] pentru interacție de tip dipol-dipol:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3} \pi^{3/2} n \sqrt{C_{DA} t} \right] \quad (IV.13)$$

unde τ_0 este timpul de viață al ionilor izolați de Tm^{3+} , n este concentrația acceptorului (egală cu concentrația totală Tm^{3+}), C_{DA} [IV-83] este microparametrul de transfer de energie donor-acceptor.

Curbele de dezexcitare ale 1D_2 în probele de LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%) au fost înregistrate la lungimea de undă de 456 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) folosind o lungime de undă de excitație de 355 nm (tranziția $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$). Cele două curbe de dezexcitare au fost fitate simultan cu ecuația de mai sus în intervalul de timp $4\text{-}30\ \mu\text{s}$, folosind τ_0 și C_{DA} ca parametri de fitare; limita inferioară a intervalului de timp se datorează faptului că acest model este valabil numai pentru $t > t_1 -$

$$\frac{R_{min}^6}{C_{DA}} = 1.2\ \mu\text{s} \text{ [IV-52].}$$

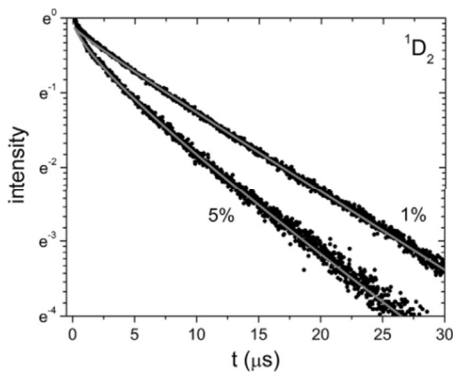


Fig. IV.66: Cinetica luminescenței nivelului 1D_2 în LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%) fitate cu modelul Inokuti - Hirayama. Simbolurile negre: datele experimentale; liniile gri: modelul [IV-52].

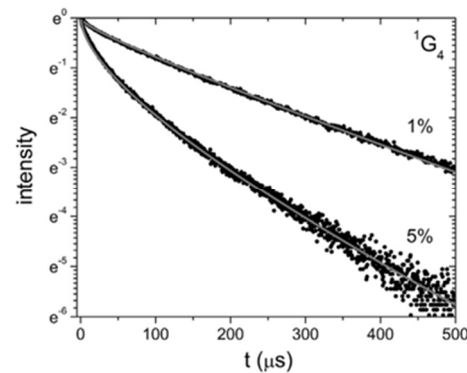


Fig. IV.67: Cinetica luminescenței nivelului 1G_4 în LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%) fitate cu modelul Inokuti - Hirayama. Simbolurile negre: datele experimentale; liniile gri: modelul [IV-52].

În LGT, distanța minimă între doi ioni de La^{3+} este $R_{min} = 4.25$ [IV-40]. Rezultatele fitării sunt $\tau_0 = 10\mu\text{s}$ și $C_{DA} = 5 \times 10^{-39}\text{cm}^6\text{s}^{-1}$. Rezultatele (datele și modelul teoretic) sunt prezentate în Figura IV.66. Rezultate similare au fost obținute pentru LGT: Yb(3%):Tm(1%), care ne permit să tragem concluzia că prezența Yb^{3+} nu influențează dezexcitarea lui $^1\text{D}_2$.

Curbele de dezexcitare ale $^1\text{G}_4$ au fost înregistrate la 650 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), folosind ca sursă de excitație un OPO Quantel Rainbow cu emisie la 475 nm, pe probele LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%). Rezultatele obținute aplicând o analiză similară în intervalul de timp 10-500 μs ($t_1 = 3.5\mu\text{s}$) sunt prezentate în Figura IV.67. Pentru $^1\text{G}_4$, $\tau_0 = 207\mu\text{s}$ și $C_{DA} = 1.7 \times 10^{-39}\text{cm}^6\text{s}^{-1}$.

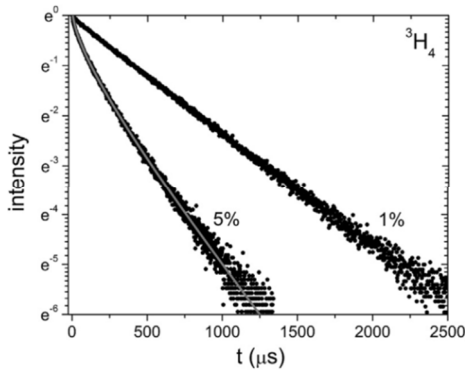


Fig. IV.68: Cinetica luminescenței nivelului $^3\text{H}_4$ în LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%). Timpul de viață obținut în LGT:Tm(5%) este fitat cu modelul Yokota–Tanimoto. Simbolurile negre: datele experimentale; liniile gri: modelul [IV-52].

Pentru a include și efectele de migrație, am folosit două modele teoretice: modelul în salturi al lui Burshtein [IV-84] și modelul de difuzie al lui Yokota–Tanimoto [IV-85], presupunând că ambele interacții donator-acceptor și donator-donor să fie de tip dipol-dipol.

Modelul în salturi este bazat pe următoarea ecuație pentru cinetica luminescenței:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3}\pi^{\frac{3}{2}}n C_{DA}^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} - Wt\right) \quad (\text{IV.14})$$

unde $W = \pi(2\pi/3)^{5/2}n^2 C_{DA}^{1/2} C_{DD}^{1/2}$ și C_{DD} este microparametrul de transfer de energie donator-donor. Modelul este valabil atâta timp cât este îndeplinită condiția $C_{DD} \gg C_{DA}$.

Modelul de difuzie este valabil când este îndeplinită condiția $C_{DD} \ll C_{DA}$ și descrie cinetica curbei de luminescență cu formula:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3}\pi^{3/2}n C_{DA}^{1/2} t^{1/2} \left(\frac{1+10.87x+15.50x^2}{1+8.743x}\right)^{3/4}\right] \quad (\text{IV.15})$$

Curbele de dezexcitare ale $^3\text{H}_4$ (Figura IV.68) au fost înregistrate la 800 nm folosind același OPO la 675 nm pentru excitație; probele au fost LGT:Tm(1%) și LGT:Tm(5%). Pentru proba de LGT:Tm(5%) nu am putut fița datele cu precizie destul de bună folosind modelul Inokuti-Hirayama.

Acest lucru ne-a sugerat prezența efectelor de migrație care însoțesc relaxarea încrucișată CR6 ($(^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6) \rightarrow (^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4)$).

unde $x = DC_{DA}^{-1/3}t^{2/3}$ și D este coeficientul de difuzie, în legătură cu microparametrul de migrare $D = 0.5(4\pi/3)^{4/3}C_{DD}$.

Deoarece nu am putut face nicio presupunere cu privire la valorile C_{DA} și C_{DD} , am folosit ambele modele pentru a fi dezechetarea nivelului 3H_4 în LGT:Tm(5%) folosind parametrii de fitare C_{DA} și C_{DD} , în intervalul de timp 100-1300 μs ($t_1 = 12.5 \mu s$). Durata timpului de viață $\tau_0 = 452 \mu s$ a fost obținută din dezechetarea nivelului 3H_4 înregistrat pe proba de LGT:Tm(1%). Ambele modele au dat o fitare bună a datelor experimentale.

Pentru modelul în salturi rezultatele au fost $C_{DA}^h = 3.1 \times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$ și $C_{DD}^h = 8.5 \times 10^{-41} cm^6 s^{-1}$. Rezultatele obținute folosind modelul de difuzie au fost $C_{DA}^h = 4.8 \times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$ și $C_{DD}^h = 2.0 \times 10^{-41} cm^6 s^{-1}$ [IV-56].

Putem observa cu ușurință, că rezultatele obținute ($C_{DA}^h > C_{DD}^h$) cu modelul în salturi contrazice condiția impusă de model în sine, în timp ce rezultatele obținute folosind modelul de difuzie sunt în concordanță cu modelul de difuzie în sine (adică $C_{DA}^d \gg C_{DD}^d$). Astfel, modelul de difuzie s-a dovedit a fi cel mai adecvat dintre cele două pentru descrierea datelor experimentale.

În timp ce pentru nivelurile 1D_2 și 1G_4 , datorită valorilor mari ale microparametrilor C_{DA} ale proceselor lor de relaxare încrucișată ($5 \times 10^{-39} cm^6 s^{-1}$ și respectiv $1.7 \times 10^{-39} cm^6 s^{-1}$), poate fi observată cinetica ne-exponențială chiar și pentru probele cu concentrație de 1% Tm³⁺, dezechetarea nivelului 3H_4 în proba de LGT:Tm(1%) este, în limitele de precizie experimentală, exponențială. Acest lucru se datorează valorii mult mai mici a C_{DA} ($4.8 \times 10^{-40} cm^6 s^{-1}$) pentru procesul de relaxare încrucișată CR6 care influențează populația de pe acest nivel.

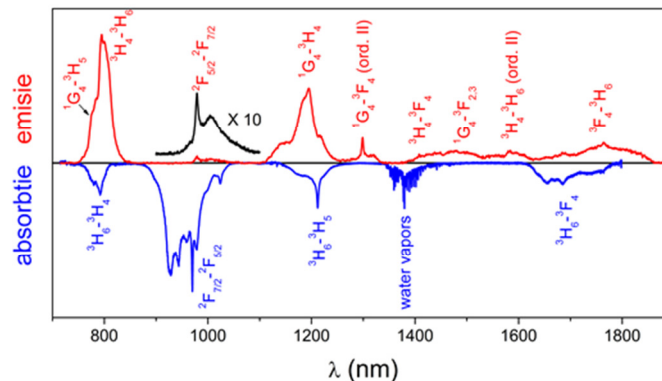


Fig. IV.69: Spectrele de emisie și de absorbție în IR pe proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%). Sunt evidențiate toate tranzițiile.

Dacă examinăm schema nivelurilor de energie (Figura IV.63) și comparăm spectrul de absorbție în IR și spectrul de emisie în IR observăm că procesele de relaxare încrucișată (CR1-CR5) implicate în dezexcitățile nivelurilor 1D_2 și 1G_4 satisfac mai bine rezonanța energetică decât CR6, implicată în depopularea nivelului 3H_4 .

Curba de dezexcitare a nivelului 3F_4 al Tm^{3+} este exponențială, având timpul de viață de $3470 \mu s$.

Calculul eficienței transferului de energie $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ se face cu expresia [IV-86]:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Yb}}{\tau_{Yb}^0} \quad (IV.16)$$

unde τ_{Yb} este timpul de viață al nivelului $^2F_{5/2}$ al Yb^{3+} în prezența Tm^{3+} , în timp ce τ_{Yb}^0 este timpul de viață în absența Tm^{3+} .

Cu toate că expresia eficienței transferului de energie este foarte simplă, dificultățile experimentale apar atunci când măsurăm cinetica nivelului $^2F_{5/2}$, din cauza efectelor de reabsorbție puternice.

Am măsurat τ_{Yb}^0 în proba ceramică de LGT:Tm(0.1%) obținută în aceleași condiții cu proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%), în care, datorită concentrației mai mici de Yb^{3+} (30 de ori mai mică decât în LGT:Yb(3%):Tm(1%)) efectele de reabsorbție sunt reduse.

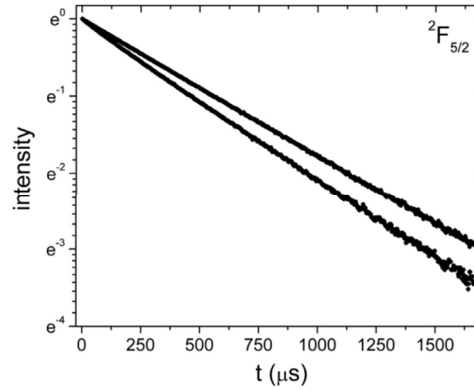


Fig. IV.70: Cinetica luminescenței nivelului $^2F_{5/2}$ al Yb^{3+} în LGT:Yb(0.1at%)(curba de sus) și în proba diluată de LGT:Yb(3%):Tm(1%) (curba de jos). $\lambda_{ex} = 900nm$, $\lambda_{em} = 980 nm$ [IV-52].

Pentru a reduce efectele de reabsorbție în LGT:Yb(3%):Tm(1%), proba a fost mojarată sub formă de pulbere și diluată cu KBr (aproximativ de 30 de ori în volum). Timpii de viață ai nivelului $^2F_{5/2}$, excitat la 900 nm cu OPO, pentru proba de LGT:Yb(0.1%) și proba de LGT:Yb(3%):Tm(1%) diluată, sunt dați în Figura IV.59.

Valorile timpilor de viață măsurați sunt $\tau_{Yb}^0 = 562 \mu s$ și $\tau_{Yb} = 470 \mu s$. Pentru proba nediluată de LGT:Yb(3%):Tm(1%), durata timpului de viață măsurată a fost de $550 \mu s$; diferență între această valoare și τ_{Yb} arată influența semnificativă a proceselor de reabsorbție. Valoarea eficienței transferului de energie obținut folosind τ_{Yb}^0 și τ_{Yb} este $\eta = 0.164$; această valoare este mai mică decât 0,576 raportată în Referința [IV-87] pentru nanocristalele de $Gd_3Ga_5O_{12}:Tm^{3+}:Yb^{3+}$ sau 0.54-0.56 în sticla de lantan-aluminiu-germanat [IV-88].

Compararea eficienței transferului de energie obținută de noi și cea obținută în Referințele [IV-87, IV-88] poate să nu fie foarte concludentă deoarece condițiile experimentale pentru măsurarea timpului de viață al nivelului $^2F_{5/2}$ (lungimea de undă de excitație, posibila influență a reabsorbției) nu sunt specificate în mod clar. De exemplu, forma curbelor de dezexcitare ale nivelului $^2F_{5/2}$ (Figurile 3 și 4 din Referința [IV-88]) sugerează condiții de excitație diferite de ale noastre.

Valoarea relativ redusă a η obținută de noi poate fi explicată prin distanța relativ mare dintre cele mai apropiate poziții Yb^{3+} și Tm^{3+} în LGT (4.25\AA [IV-40]) și concentrațiile neoptimizate de Yb^{3+} și Tm^{3+} . Mai mult decât atât, absența rezonanței în transferul $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$, contribuie la o mai mică eficiență (în comparație cu $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$) a transferului de energie.

De exemplu, o eficiență a transferului de energie de $\eta = 0,88$ a fost raportată în sticle de potasiu-magneziu-plumb-bismut dopate cu concentrații optime de erbiu și yterbiu [IV-89].

O valoare apropiată (0.855) a fost raportată pentru eficiența de transfer $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ în cristalul de Gd_2SiO_5 dopat cu yterbiu (5%) și erbiu (0,3%) în [IV-90].

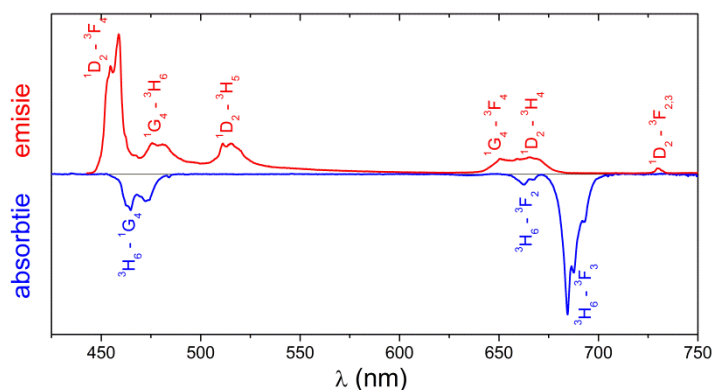


Fig. IV.71: Spectrele de emisie și de absorbție în VIS pe proba de LGT:Yb:Tm. Sunt evidențiate toate tranzițiile din acest domeniu.

În Figura IV.71 sunt prezentate spectrele de emisie și de absorbție în VIS pe proba de LGT:Yb:Tm. Au fost evidențiate toate tranzițiile din acest domeniu.

Spectre de luminescență excitată prin conversie superioară

În Figura IV.72 este prezentat spectrul de luminescență prin conversie superioară (pompați la 980 nm) pentru proba de LGT:Yb:Tm.

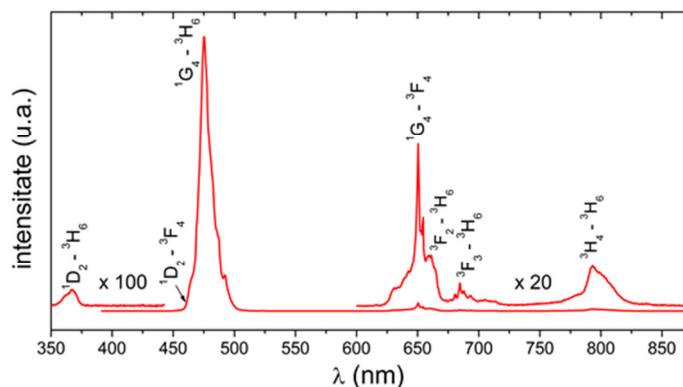


Fig. IV.72: Spectrul de luminescență prin conversie superioară (pompaaj la 980 nm) pentru proba de LGT:Yb:Tm. Pentru a se observa mai bine, intensitatea tranziției $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ a fost mărită de 100 de ori, iar intensitățile tranzițiilor din domeniul 680-875 nm au fost mărite de 20 de ori.

Pentru a se observa mai bine, intensitatea tranziției $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ a fost mărită de 100 de ori, iar intensitățile tranzițiilor din domeniul 600-875 nm au fost mărite de 20 de ori. Principala tranziție (cea mai intensă) este cea din albastru, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$.

Langat ceramic dopat cu Yb și Ho obținut prin reacție în fază solidă

Probele ceramice de $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ dopate cu holmiu și yterbiu (1% și respectiv 3%) au fost sintetizate prin reacție în fază solidă. Cantități stoichiometrice de oxizi de înaltă puritate (La_2O_3 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3), au fost amestecate într-un mojar de agat, presate cu o presă hidraulică la 2,5 MPa și apoi tratate termic în aer la 1350°C timp de 35 de ore. Ca urmare a tratamentului termic, a fost obținută o probă ceramică. Proba a fost tăiată, șlefuită și spălată într-o baie cu ultrasunete pentru a se îndepărta particulele abrazive. Puritatea fazei probei de LGT:Yb:Ho a fost analizată prin difracție de raze X.

Proba a fost caracterizată prin spectroscopie optică (luminescență, măsurători de absorbție). Luminescența probei de LGT:Yb:Ho a fost excitată în albastru, cu laserul cu argon (Melles Griot, 35LAP431-230) și în IR, la 973 nm, cu dioda laser DioMod980/30/400. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

Difracție de raze X - XRD

Liniile de difracție prezentate în Figura IV.73 aparțin fazei de langat (card PDF-00-047-0532). Pe lângă aceste linii de difracție, apar și alte linii de difracție suplimentare de intensitate foarte scăzută, notate cu (*) și (o), care ar putea fi atribuite, LaGaO_3 (card PDF 01-072-8227) și respectiv $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (card PDF 00-041-1103).

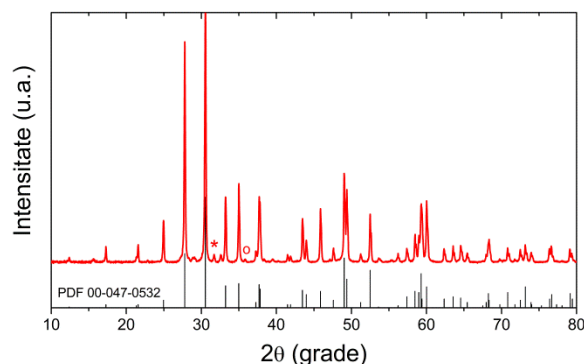


Fig. IV.73: Diffractograma de raze X pentru LGT:Yb:Ho. Extraliniile aparțin fazelor de LaGaO_3 (*) și $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (o)

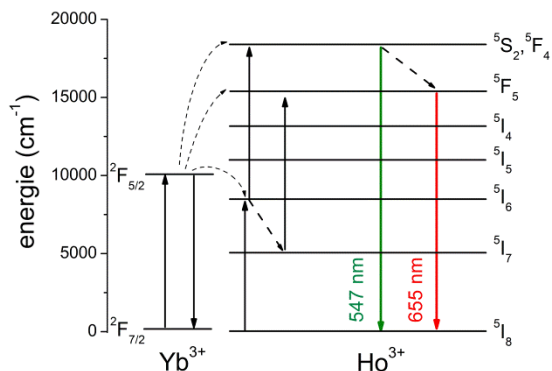


Fig. IV.74: Schema nivelurilor de energie Ho^{3+} - Yb^{3+}

Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție ale probei de LGT:Yb:Ho măsurate în UV-VIS și în domeniul IR, sunt prezentate în Figurile IV.75 și IV.76.

Benzile observate în spectrul de absorbție UV-VIS pe proba de LGT:Yb:Ho se datorează tranzițiilor $^5\text{I}_8 \rightarrow (^5\text{G}_1, ^3\text{H}_5)$, $^3\text{H}_6, ^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{K}_7$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_4$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow (^5\text{G}_6, ^5\text{F}_1)$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_2$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ și $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$. În domeniul de lungimi de undă 800-1300 nm, benzile observate sunt datorate tranzițiilor Ho^{3+} : $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_5$ și $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ și tranziției Yb^{3+} : $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$.

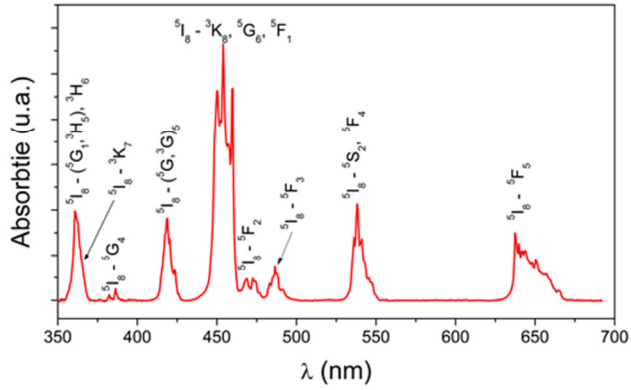


Fig. IV.75: Spectrul de absorbție în domeniul UV-VIS al probei de LGT:Yb:Ho.

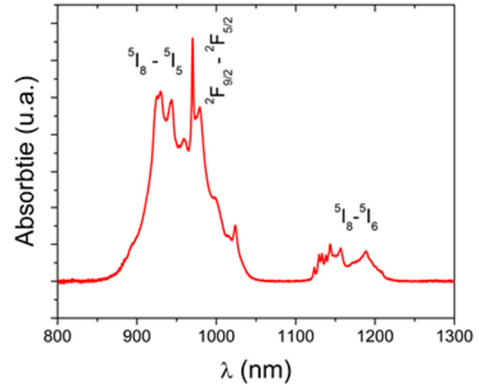


Fig. IV.76: Spectrul de absorbție în domeniul IR al probei de LGT:Yb:Ho.

Spectre de luminescență

În Figura IV.77 este dat spectrul de luminescență (excitat la 488 nm cu laserul cu argon, tranziție de absorbție $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$) în domeniul de lungimi de undă 700-1600 nm.

Datorită limitărilor experimentale (domeniul de sensibilitate al detectorului InGaAs este limitat la ~ 1600 nm), nu se poate observa tranziția $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ (de la ~ 2000 nm).

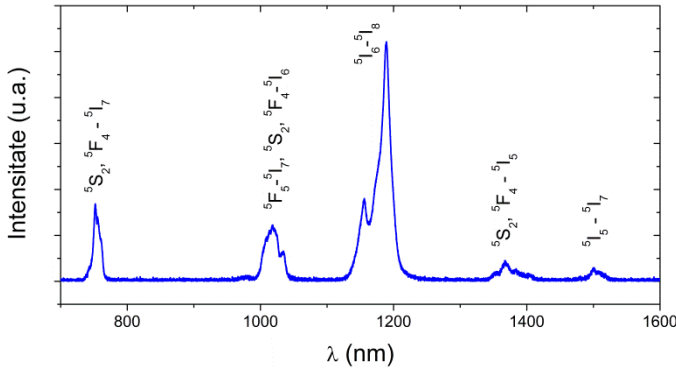


Fig. IV.77: Spectrul de luminescență în domeniul IR (700-1600nm) pe LGT:Yb:Ho excitat la 488 nm cu laserul cu Argon. Tranzițiile sunt evidențiate în grafic.

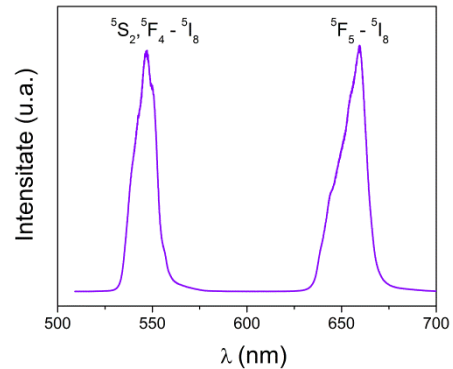


Fig. IV.78: Spectrul de luminescență prin conversie superioară pentru proba de LGT:Yb:Ho.

În Figura IV.78, este dat spectrul de luminescență prin conversie superioară ce conține banda de emisie în verde $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ și banda de emisie în roșu $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$. Sunt implicate procese de transfer de energie în două etape. În prima etapă, o excitație de la nivelul $^2F_{5/2}$ al Yb^{3+} este transferată la nivelul 5I_6 al Ho^{3+} : $^2F_{5/2} (Yb^{3+}), ^5I_8 (Ho^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2} (Yb^{3+}), ^5I_6 (Ho^{3+})$; în a doua etapă, nivelul $^5S_2, ^5F_4$ este populat prin nivelul intermediar 5I_6 : $^2F_{5/2} (Yb^{3+}), ^5I_6 (Ho^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}$

(Yb³⁺), ⁵S₂, ⁵F₄ (Ho³⁺). Nivelul ⁵F₅ este populat prin tranziția multifonică de la ⁵S₂, ⁵F₄ și prin procesul de transfer Yb³⁺ → Ho³⁺: ²F_{5/2} (Yb³⁺), ⁵I₈ (Ho³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺), ⁵I₆ (Ho³⁺), urmat de tranziția multifonică ⁵I₆ → ⁵I₇ și prin ²F_{5/2} (Yb³⁺), ⁵I₇ (Ho³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺), ⁵F₅ (Ho³⁺).

Dependența intensității luminescenței excitate prin conversie superioară de puterea de pompaj (reprezentare log-log) este prezentată în Figura IV.79.

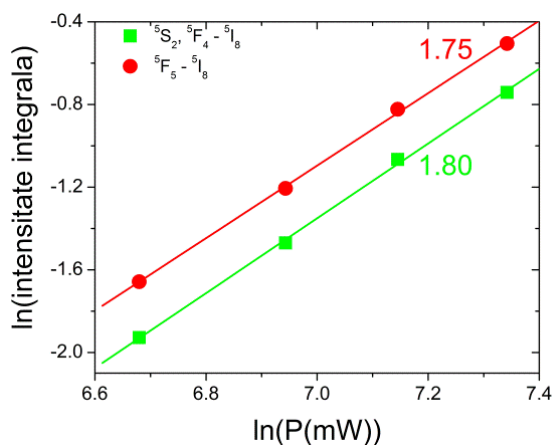


Fig. IV.79: Reprezentarea dublu logaritmică a intensității luminescenței ⁵S₂, ⁵F₄ → ⁵I₈ (verde), ⁵F₅ → ⁵I₈ (roșu) în funcție de puterea de pompaj IR. Pantele acestor drepte sunt afișate.

Panta dreptei din reprezentarea dublu logaritmică a luminescenței de pe nivelurile ⁵F₄, ⁵S₂ (luminescență verde) este 1.80 și de pe ⁵F₅ (luminescență roșie) este 1,75, confirmând procesele de doi fotoni (Figura IV.74).

Cinetica luminescenței

În Figura IV.80 este reprezentată cinetica luminescenței nivelurilor termalizate (²S₂, ⁵F₄) în LGT:Yb:Ho. A fost măsurat timpul de viață al acestor niveluri și s-a obținut τ = 62.7 μs.

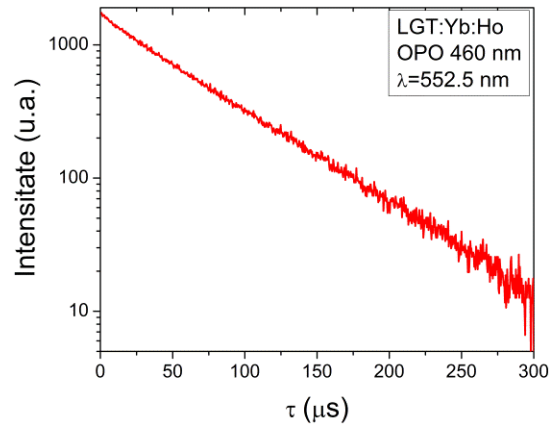


Fig. IV.80: Cinetica luminescenței nivelurilor termalizate 2S_2 , 5F_4 în LGT:Yb:Ho. $\tau = 62.7 \mu s$.

Concluzii

Proba ceramică de LGT:Yb:Ho cu puritate de fază bună a fost obținută prin reacție în fază solidă în aer.

La pompaj la 973 nm cu dioda laser, proba ceramică de LGT:Yb:Ho a emis lumină verde și roșie. Panta în reprezentarea dublu logaritmică a luminescenței verzi (corespunzătoare tranziției 5S_2 (5F_4) \rightarrow 5I_8 a ionului de Ho^{3+}) și a luminescenței roșii ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) confirmă procesele de doi-fotoni.

Referințe:

- IV-1. T. Taishi, T. Hayashi, N. Bamba, Y. Ohno, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, *Physica B*, **437** (2007) 401.
- IV-2. T. Taishi, T. Hayashi, T. Fukami, K. Hoshikawa, I. Yonenaga, *J. Crystal Growth*, **304** (2007) 4.
- IV-3. G. M. Kuzmicheva, E. N. Domoroschina, V. B. Rybakov, A. B. Dubovsky, E. A. Tyunina, *J. Crystal Growth*, **275** (2005) e715.
- IV-4. G. M. Kuzmicheva, O. Zaharko, E. A. Tyunina, V.B. Rybakov, I. A. Kaurova, E. N. Domoroshchina, A. B. Dubovsky, *Crystallography Reports*, **54** (2009) 279.

- IV-5. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, **3** (2009) 1379.
- IV-6. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, S. Nastase, A. Zafir, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, *Journal of Luminescence*, **145** (2014) 690.
- IV-7. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester (2001).
- IV-8. G.M. Kuzmicheva, E.N. Domoroschina, V.B. Rybakov, A.B. Dubovsky E.A. Tyunina, J. *Cryst. Growth*, **275** (2005) 715.
- IV-9. A.A. Kaminskii, I.M. Silvestrova, S.E. Sarkisov, G.A. Denisenko, *Phys. Status Solidi A*, **80** (1983) 607.
- IV-10. S. Georgescu, O. Toma, A.M. Chinie, L. Gheorghe, A. Achim, A.S. Stefan, *Opt. Mater.*, **30** (2008) 1007.
- IV-11. S. Georgescu, O. Toma, A. Achim, A.M. Chinie, L. Gheorghe, A. Stefan, *Proc. SPIE*, **6785** (2007) 678509.
- IV-12. R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **60** (1999) R14012.
- IV-13. D. Hreniak, W. Strek, P. Gluchowski, M. Bettinelli, A. Speghini, *Appl. Phys. B*, **91** (2008) 89.
- IV-14. L.D. Carlos, O.L. Malta, R.Q. Albuquerque, *Chem. Phys. Lett.*, **415** (2005) 238.
- IV-15. P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B*, **279** (2000) 262.
- IV-16. H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *J. Non-Crystalline Sol.*, **208** (1996) 205.
- IV-17. M. Wachtler, A. Speghini, K. Gatterer, H.P. Fritzer, D. Ajo, M. Bettinelli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 2045.
- IV-18. L. Liu, X. Chen, *Nanotechnology*, **18** (2007) 255704.
- IV-19. M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 1542.
- IV-20. M.J. Weber, R.F. Schaufele, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 1702.
- IV-21. J. Stade, L. Bohatý, M. Hengst, R.B. Heimann, *Cryst. Res. Technol.*, **37** (2002) 1113.
- IV-22. G.W. Lu, C.X. Li, W.C. Wang, Z.H. Wang, Z.M. Wang, D.R. Yuan, H.R. Xia, *Phys. Status Solidi B*, **241** (2004) 439.
- IV-23. M. Bettinelli, C.D. Flint, *J. Phys. Condens. Matter*, **3** (1991) 4433.
- IV-24. Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, X. Wang, *Opt. Mater.*, **33** (2011) 355.

- IV-25. D. Hreniak, W. Streck, P. Deren, A. Bednarkiewicz, A. Łukowiak, J. Alloys Compd, **828** (2006) 408.
- IV-26. L.S. Xiao, M. Lang, P.S. May, J. Phys. Chem. A, **104** (2000) 209.
- IV-27. B. Bihari, H. Eilers, B.M. Tissue, J. Lumin., **75** (1997) 1.
- IV-28. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, O. Toma, S. Nastase, C. Matei, M. Osiac, J. Alloys Compd, **507** (2010) 470.
- IV-29. F.P. Yu, D.R. Yuan, X. Zhao, S.Y. Guo, X.L. Duan, L.M. Kong, X.Q. Wang, J. Crystal Growth, **310** (2008) 3256.
- IV-30. 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, J. Alloys Compd., **459** (2008) L1.
- IV-31. F.P. Yu, D.R. Yuan, L.M. Kong, X.L. Duan, S.Y. Guo, X.Q. Wang, X. Zhao, Nanotechnology, **19** (2008) 045705.
- IV-32. X.Q. Zhang, D.R. Yuan, S. Guo, J. Crystal Growth, **308** (2007) 80.
- IV-33. F.P. Yu, D.R. Yuan, S.Y. Guo, X.L. Duan, X.Q. Wang, L.M. Kong, X.Q. Zhang, X. Zhao, Cryst. Res. Technol., **43** (2008) 522.
- IV-34. X. Liu, J. Lin, J. Appl. Phys., **100** (2006) 134306.
- IV-35. G.M. Kuzmicheva, E.N. Domoroschina, V.B. Rybakov, A.B. Dubovsky, E.A. Tyunina, J. Crystal Growth, **275** (2005) e715.
- IV-36. S. Georgescu, O. Toma, A.M. Voiculescu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, S. Hau, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, **4** (12) (2010) 1937.
- IV-37. I. Garcia-Rubio, J.A. Pardo, R.I. Merino, R. Cases, V.M. Orera, J. Lumin. **86** (2000) 147
- IV-38. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, Rom. J. Phys., **58** (1-2) (2013) 136.
- IV-39. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, Phys. Rev. B, **61** (2000) 3337.
- IV-40. S. Georgescu, O. Toma, A.M. Voiculescu, C. Matei, R. Birjega, L. Petrescu, Phys B, **407** (2012) 1124.
- IV-41. S. F. Collins, G. W. Baxter, S. A. Wade, T. Sun, K. T. V. Grattan, Z. Y. Zhang, A. W. Palmer, J. Appl. Phys., **84** (1998) 4649.
- IV-42. S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter, J. Appl. Phys., **94** (2003) 4743.
- IV-43. G. Chen, G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun, F. Wang, Phys. Rev. B, **75** (2007) 195204.

- IV-44. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, J. Sol-Gel Sci Technol, **64** (2012) 667.
- IV-45. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, O. Toma, S. Nastase, R. Birjega, L. Petrescu, I. Enculescu, E. Matei, Optoelectron Adv Mater-Rapid Commun, **5** (2011) 1170.
- IV-46. C. Jinga, D. Berger, C. Matei, S. Jinga, E. Andronescu, J Alloys Compd, **497** (2010) 239.
- IV-47. X. Zhang, D.R. Yuan, F.P. Yu, X.L. Duan, X.Z. Shi, S.Y. Guo, Mater Lett., **61** (2007) 5150.
- IV-48. K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, S. Villain, A. Essoumhi, H. Benyaich, J.R. Gavarrri, *NATO science for peace and security series B—physics and biophysics*, (2008) 191.
- IV-49. Y. Wang, J. Ohwaki, Appl Phys Lett, **63** (1993) 3268.
- IV-50. G.W. Lu, C.X. Li, W.C. Wang, Z.H. Wang, Z.M. Wang, D.R. Yuan, H.R. Xia, Phys Stat Sol (b), **241**(2004) 439.
- IV-51. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, A.G. Stefan, O. Toma, Physica B, **413** (2013) 55.
- IV-52. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, R. Birjega, J. Lumin., **154** (2014) 74.
- IV-53. S. Georgescu, O. Toma, C. Matei, A.M. Voiculescu, A. Ștefan, Journal of Luminescence, **157** (2015) 35.
- IV-54. B.V. Mill, A.V. Butashin, G.G. Khodzhabyan, E.L. Belokoneva, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **264** (1982) 1385.
- IV-55. J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H.J. Fröhlich, T. Hauke, R.B. Heimann, M. Hengst, U. Straube, J. Cryst. Growth, **216** (2000) 293.
- IV-56. X. Chen, E. Ma, G. Liu, J. Phys. Chem. C, **111** (2007) 10404.
- IV-57. W. Luo, J. Liao, R. Li, X. Chen, Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010) 3276.
- IV-58. S. Fischer, H. Steinkemper, P. Löper, M. Hermle, J.C. Goldschmidt, J. Appl. Phys., **111** (2012) 013109.
- IV-59. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys., **11A** (1931) 593.
- IV-60. P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am., **38** (1948) 448.
- IV-61. J.H. S.K. Monteiro, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, J. Fluoresc., **21** (2011) 2237.
- IV-62. J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, Y. Luo, X. Ren, X. Wang, J. Zhang, J. Appl. Phys., **106** (2009) 034915.

- IV-63. W.B. Fowler, D.L. Dexter, *Phys. Rev.*, **128** (1962) 2154.
- IV-64. J. Stade, L. Bohaty, M. Hengst, R.B. Heimann, *Cryst. Res. Technol.*, **37** (2002) 1113.
- IV-65. N. Spector, R. Reisfeld, L. Boehm, *Chem. Phys. Lett.*, **49** (1977) 49.
- IV-66. B.M. Walsh, N.P. Barnes, B. Di Bartolo, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 2772.
- IV-67. K. Damak, R. Maâlej, S. Yousef, A.H. Qusti, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (2012) 2947.
- IV-68. H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solid*, **248** (1999) 247.
- IV-69. K. Driesen, S. Fourier, Ch. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 198.
- IV-70. W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, *Mol. Phys.*, **101** (2003) 1067.
- IV-71. Z.M. Wang, Y.C. Liu, Y.Sh. Yin, D. R. Yuan, *Cryst. Res. Technol.*, **41** (2006) 1142.
- IV-72. D.R. Yuan, Y. Niu, Z.M. Wang, Y.C. Liu, Y.S. Yin, *Acta Physica Sinica*, **56** (2007) 2968.
- IV-73. G. M. Kuz'micheva, I. A. Kaurova, V. B. Rybakov, S. S. Khasanov, A.Cousson, O. Zaharko, E. N. Domoroschina, A. B. Dubovsky, *Cryst. Res. Technol.*, **47** (2012) 131.
- IV-74. E. A. Tyunina, I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, A. Kusson, O. Zaharko, *Vestn. MITHT.*, **5** (2010) 57.
- IV-75. I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, A. B. Dubovskii, A. Cousson, *Inorg. Mater*, **46** (2010) 988.
- IV-76. Z. Wang, Y. Yin, D. Yuan, *Appl. Phys. A*, **85** (2006) 437.
- IV-77. Z. Wang, Y. Yin, D. Yuan, *Phys. Status Solidi A*, **204** (2007) 602.
- IV-78. I.H. Jung, T. Fukuda, K.H. Auh, *J. Ceram. Process. Res.*, **3** (2002) 6.
- IV-79. T. Bodziony, S.M. Kaczmarek, W. Ryba-Romanowski, M. Berkowski, *Proc. SPIE*, **5958** (2005) 595827.
- IV-80. J. Ganem, J. Crawford, P. Schmidt, N.W. Jenkins, S.R. Bowman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **66** (2002) 245101.
- IV-81. M. Misiak, K. Prorok, B. Cichy, A. Bednarkiewicz, W. Strek, *Opt. Mater.*, **35** (2013) 1124.
- IV-82. M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 1978.
- IV-83. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 836.
- IV-84. A.I. Burshtein, *J. Lumin.*, **34** (1985) 167.
- IV-85. M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22** (1967) 779.

- IV-86. R. Reisfeld, Y. Kalisky, Chem. Phys. Lett., **80** (1981) 178.
- IV-87. F. Pandozzi, F. Vetrone, J.-C. Boyer, R. Naccache, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 17400.
- IV-88. Q. Zhang, G. Chen, G. Zhang, J. Qiu, D. Chen, J. Appl. Phys., **107** (2010) 023102.
- IV-89. H. Sun, S. Dai, S. Xu, J. Zhang, L. Hu, Z. Jiang, Physica B, **352** (2004) 366.
- IV-90. X. Xu, W. Xu, Y. Cheng, D. Li, S. Cheng, F. Wu, Z. Zhao, G. Zhou, J. Xu, Phys. Status Solidi A, **270** (2010) 432.

CONCLUZII

În cadrul tezei se prezintă rezultatele privind sinteza și caracterizarea unor compuși din familia langasitului (LGS - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGN – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGT – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$), pe care i-am obținut sub formă de monocristale folosind metoda creșterii din topitură (Czochralski), nanocristale folosind metoda sol-gel și Pechini sol-gel modificată și ceramici folosind metoda sintezei în fază solidă. Acești compuși i-am dopat cu Eu^{3+} pentru caracterizare structurală, cu Er-Yb, Tm-Yb și Ho-Yb pentru conversie superioară. Aceste materiale au fost studiate pentru a evalua proprietățile lor ca fosfori.

Compușii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere structural (XRD, FTIR) și al spectroscopiei optice (luminescență, absorbție, reflectanță difuză, cinetica nivelurilor metastabile).

Pulberile obținute din monocristale de LGS, LGT și LGN dopate cu Eu au fost studiate prin diferite metode spectroscopice, în scopul de a estima posibilitățile lor ca fosfori cu emisie în roșu. Din analiza spectrelor de excitație a rezultat că benzile principale de pompaj sunt banda de transfer de sarcină (~ 300 nm) și tranzițiile $f - f$ ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm) și ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464 nm); ultimele două pot fi utilizate pentru pompaj cu diode luminescente. Spectrele de reflectanță au pus în evidență, pe lângă liniile de absorbție ale Eu^{3+} , efectul defectelor punctuale ale gazdelor, care induc colorarea lor roșie.

Nanopulberile de LGS:Eu³⁺ au fost sintetizate printr-o metoda Pechini sol-gel modificată și tratate termic la temperaturi cuprinse între 750°C și 1000°C. Analiza XRD arată că temperatura optimă de tratament termic este de 900°C; pentru temperaturi mai mari, încep să apară în difractograme faze parazite. Spectrele FTIR pun în evidență eliminarea treptată a impurităților adsorbite și formarea grupurilor funcționale caracteristice langasitului. Dependența absorbției integrale a probelor de temperatura de tratament termic (tranziția ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) prezintă o strânsă asemănare cu dependența de temperatură a emisiei integrale; acest lucru poate duce la concluzia că factorul principal care influențează intensitatea emisiei este absorbția în probă a luminii de pompaj. În nanopulberile de LGS:Eu sintetizate prin metoda Pechini sol-gel, emisia maximă a fost obținută pe proba tratată la 900°C. Măsurând cinetica luminescenței nivelurilor metastabile ale Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$ și ${}^5\text{D}_2$, au fost observate comportamente diferite: (i) timpul de viață al lui ${}^5\text{D}_0$

este în principal radiativ; (ii) timpul de viață al lui 5D_1 este controlat de procese multifononice; (iii) procesele de relaxare încrucișată domină cinetica luminescenței lui 5D_2 .

Au fost obținute nanocristale de langanit dopate cu Eu^{3+} prin sinteză sol-gel citrat și tratate termic la temperaturi cuprinse între $700^\circ C$ și $1000^\circ C$. Pentru temperaturi de tratament termic de până la $800^\circ C$, se observă numai faza de langanit. Pentru temperaturi de tratament termic mai mari, o parte din langanit se transformă în $LaGaO_3$. Modificările sunt vizibile atât în XRD, cât și în spectrele de luminescență. Pe lângă luminescența lui 5D_0 , se observă și luminescența de pe niveluri superioare 5D_j . Raportul de asimetrie scade de la $5,13 \pm 0,02$ pentru proba tratată la $700^\circ C$, la $5,06 \pm 0,02$ ($800^\circ C$) care indică îmbunătățirea simetriei locale cu creșterea dimensiunilor particulelor. Pentru pompajul în nivelul 5L_6 (395 nm), cea mai mare eficiență a emisiei pulberilor de LGN:Eu a fost obținută pentru proba tratată la $700^\circ C$. Eficiența obținută a reprezentat aproximativ 60% din eficiența materialului de volum. Ca urmare a tratamentului termic în aer, pulberile LGN dopate cu Eu^{3+} au devenit roșiatice, colorația fiind intensificată de temperaturi de tratament mai ridicate. Pentru tratamentul la temperaturi cuprinse între $700^\circ C$ și $1000^\circ C$ durata timpului de viață al nivelului 5D_0 rămâne în domeniul milisecundelor, în timp ce durata timpului de viață al lui 5D_1 variază de la $50\mu s$ la $67\mu s$.

Monocristalul de langasit dopat cu Er^{3+} și codopat cu Yb^{3+} a fost crescut, folosind tehnica Czochralski, în atmosferă de azot. Luminescența verde, roșie, violet, și în UV a fost obținută pentru pompaj la 973 nm. Cinci procese de transfer de energie $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ au fost propuse pentru a explica luminescența prin conversie superioară observată. Am constatat că nivelul ${}^2H_{9/2}$ al Er^{3+} , responsabil pentru luminescența violet, este alimentat, în principal, de pe nivelul ${}^4F_{9/2}$. Ca urmare a iradierii cu fotoni la 973 nm, temperatura din zona iradiată de pe probă crește ușor, așa cum exprimă diferența de pantă Δn în reprezentarea dublu logaritmică între benzile de luminescență verzi (${}^2H_{11/2}$ și ${}^4S_{3/2}$). Am constatat că Δn este foarte sensibil la creșterea temperaturii probei.

Nanopulberile de langasit dopate cu Er^{3+} (1%) și Yb^{3+} (3%) au fost sintetizate pentru prima dată printr-o metodă Pechini modificată. Conform difractogramelor de raze X, proba tratată la $700^\circ C$ a fost amorfă; cristalizarea a început deja la $750^\circ C$. Pentru tratarea la temperaturi de 800 și $900^\circ C$, a fost obținută faza pură de langasit. Pentru temperaturi de tratament termic mai mari ($1000^\circ C$), s-au observat urme de $LaGaO_3$ și Ga_2O_3 . Mărimea cristalitelor de langasit au variat de la 35 nm (temperatura de tratament de $800^\circ C$) până la 41 nm (temperatura de tratament de

1000°C). Spectrele FTIR au arătat scăderea intensității vibrațiilor asociate cu impuritățile adsorbite, iar benzile de absorbție oxigen-metal au crescut în intensitate odată cu creșterea temperaturii de tratament termic. Sub pompaj UV (la 365 nm), practic numai luminescența verde (tranziția Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow $^4\text{I}_{15/2}$) a fost observată. Pentru pompaj în IR (la 973 nm), s-au obținut atât luminescență verde cât și cea roșie (tranziția Er^{3+} $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Valorile timpilor de viață măsurate ai nivelurilor metastabile ale Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$), precum și a luminescenței de la 1- μm (o suprapunere de tranziții ale Er^{3+} , $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ și Yb^{3+} , $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) au crescut cu temperatura de tratament termic datorită tranziției de fază amorf-cristalină și îndepărtarea impurităților adsorbite. Intensitatea integrală a luminescenței crește odată cu temperatura de tratament termic.

Am obținut langat ceramic dopat cu Tm prin reacție în fază solidă. Parametrii Judd - Ofelt pentru Tm^{3+} în langat ceramic au fost obținuți din spectrul de absorbție. Deoarece structura granulară a probei ceramice împrăștie lumina transmisă, grosimea “efectivă” a probei nu este cunoscută și spectrul de absorbție trebuie calibrat în mod independent. Contribuția probabilității tranziției de dipol magnetic la tranziția $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ a fost folosită pentru calibrarea spectrului de absorbție. Până în prezent nu a fost utilizată contribuția dipolului magnetic la probabilitatea tranziției $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ pentru a calibra spectrul de absorbție al Tm^{3+} .

Nanopulberile de langasit dopate cu Tm(1%) și Yb(3%) au fost sintetizate, pentru prima dată, prin metoda Pechini modificată. Conform difractogramelor de raze X, cristalizarea începe deja de la 750°C. Pentru temperaturile de tratament termic de 800 și 900°C, se obține doar faza pură de langasit. Pentru temperaturi mai mari de tratament termic (1000°C) s-au observat și urme de LaGaO_3 . Dimensiunea cristalitelor variază de la 35 nm (temperatura de tratament termic 800°C) până la 41 nm (temperatura de tratament termic 1000°C). Intesitatea luminescenței integrale crește odată cu temperatura de tratament termic.

Proba ceramică de LGT:Yb:Ho cu puritate de fază bună a fost obținută prin reacție în fază solidă în aer. La pompaj la 973 nm cu dioda laser, proba ceramică de LGT:Yb:Ho a emis lumină verde și roșie. Panta în reprezentarea dublu logaritmică a luminescenței verzi (corespunzătoare tranziției $^5\text{S}_2$ ($^5\text{F}_4$) \rightarrow $^5\text{I}_8$ a ionului de Ho^{3+}) și a luminescenței roșii ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$) confirmă procesele de doi-fotoni.

Lista de lucrări a autorului

1. Lucrări publicate în reviste cotate ISI.

16. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, "Synthesis and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with holmium and ytterbium", Rom. Journ. Phys. **60**, 495–501 (2015).
15. S. Georgescu, O. Toma, **C. Matei**, A.M. Voiculescu, and A. Stefan, "Judd-Ofelt analysis of Tm^{3+} in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ceramic with granular structure", J. Lumin. **157**, 35-38 (2015).
14. S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, **C. Matei**, R. Birjega, "Peculiarities of the $\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ho}:\text{Yb}$ ", Journal of Luminescence **154**, 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+} ", Journal of Luminescence **154**, 74-79 (2014).
12. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, S. Nastase, A. Zanfir, C. Matei, D. Berger, **C. Matei**, A. Stefan, and O. Toma, "Luminescence of Eu-doped langasite nanopowders synthesized by a modified Pechini route", Journal of Luminescence **145**, 690-696 (January 2014).
11. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, **C. Matei**, C. E. Secu, R. F. Negrea, and M. Secu, "Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaF_2 nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics", Journal of Luminescence **143**, 150-156 (2013).
10. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, and F. Voicu, "Infrared-excited red, green, violet and UV luminescence from langasite crystal doped with erbium and ytterbium", Rom. J. Phys. **58** (1-2), 136-142 (2013).
9. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, **C. Matei**, A. G. Stefan, and O. Toma, "Violet and near-ultraviolet upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Physica B **413**, 55-58 (2013).
8. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, **C. Matei**, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, "Upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped nanolangasite synthesized by a modified Pechini route", J. Sol-Gel Sci. Technol. **64**, 667-672 (2012).

7. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, S. Nastase, O. Toma, **C. Matei**, and R. Birjega, "Effect of aluminum substitution on the phase stability and luminescence properties of Eu-doped langanite nano-powders synthesized by a citrate sol-gel method", *Rom. Rep. Phys.* **64** (3), 737-742 (2012).
6. S. Georgescu, O. Toma, A. M. Voiculescu, **C. Matei**, and R. Birjega, "Infrared-excited bright green and red luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with erbium and ytterbium", *Physica B - Condensed Matter* **407** (7), 1124-1127 (2012).
5. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, **C. Matei**, and S. Hau, "Luminescence efficiency of europium doped LGS, LGT, and LGN crystals", *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications* **4** (12), 1937-1941 (2010).
4. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, O. Toma, S. Nastase, **C. Matei**, M. Osiac, "Luminescence of Eudoped langanite nanopowders synthesized by citrate sol-gel method", *J. Alloys & Compounds* **507** (2), 470-474 (2010).
3. S. Georgescu, E. Cotoi, A. M. Voiculescu, O. Toma, **C. Matei**, "Reflectance spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by direct precipitation", *Romanian Journal of Physics* **55** (7-8), 750-757 (2010).
2. 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 in Physics* **62** (1), 128-133 (2010).
1. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, "Eudoped langasite, langatate and langanite - possible new red phosphors", *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, **3** (12), 1379-1382 (2009)

2. Lucrări prezentate la conferințe internaționale și publicate în proceedings.

2. S. Georgescu, A.M. Voiculescu, **C. Matei**, A. G. Stefan, and O. Toma, "Upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", *Proc. SPIE* **8882**, ROMOPTO 2012: Tenth Conference on Optics: Micro- to Nanophotonics III, 888204 (June 10, 2013); doi: 10.1117/12.2032265; <http://dx.doi.org/10.1117/12.2032265>
1. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, E. Cotoi, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, **C. Matei**, I. Enculescu, E. Matei, and M. Osiac, "Optical and morphologic properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

phosphor”, Proc. SPIE **7469**, Micro- to Nano-Photonics II - ROMOPTO 2009 Conference, August 31 - Sept.03, 2009, Sibiu, Romania; paper 74690C (2010).

3. Lucrări prezentate la conferințe internaționale.

30. **C. Matei**, S. Georgescu, C. Vasilescu, G. Stanciu, A.-M. Voiculescu, A. Stefan, “Synthesis and characterization of Eu^{3+} doped SrY_2O_4 phosphor”, TIM 14 Physics Conference – Physics without frontiers, 20-22 November 2014, Timișoara, România; presentation CM-P17 (poster presentation).
29. A. Stefan, S. Georgescu, O. Toma, A.M. Voiculescu, **C. Matei**, “Synthesis by solid state reaction and luminescence properties of calcium scandate (CaSc_2O_4) doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} ”, 5th International Student Conference on Photonics, Orastie, Romania, 23-26 September 2014; presentation P.24 (poster presentation).
28. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. Stefan, O. Toma, “Synthesis and Characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ Doped with Holmium and Ytterbium“, The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2-4, 2014, Constanta, Romania, presentation S2-P20, Book of Abstracts p. 127 (poster presentation).
27. **C. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, A. Stefan, O. Toma, “Luminescence Properties in Langatate Ceramics Doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ”, The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 2-4, 2014, Constanta, Romania, presentation S2-OP2, Book of Abstracts p.111 (oral presentation).
26. **C. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, A. Stefan, “Blue upconversion luminescence in Langanite and Langatate doped with Tm and Yb”, The 13th International Balkan Workshop on Applied Physics, 4-6 July 2013, Constanta, Romania, poster presentation S1-P01, Book of Abstracts, p. 47.
25. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. Stefan, S. Nastase, “Upconversion processes in Langasite nanopowders doped with Thulium and Ytterbium”, The 13th International Balkan Workshop on Applied Physics, 4-6 July 2013, Constanta, Romania, poster presentation S1-P02, Book of Abstracts, pages 47-48.
24. **C. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, F. Voicu, R. Birjega, “Upconversion luminescence of Tm, Yb - doped langanite ceramic synthesized by solid state reaction”,

- Materials, Methods & Technologies, 15th International Symposium, 10-14 June 2013, Sunny Beach, Bulgaria, poster presentation - P67.
23. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. Stefan, O. Toma, F. Voicu, R. Birjega, “Synthesis and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with Yb and Tm for upconversion luminescence”, Materials, Methods & Technologies, 15th Int. Symposium, 10-14 June 2013, Sunny Beach, Bulgaria, poster presentation - P66.
 22. **C. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, A. Stefan, R. Birjega, “Synthesis by solid state reaction and luminescence properties of langanite doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ”, International Conference "MODERN LASER APPLICATIONS" Third Edition, INDLAS 2013, 20-24 May 2013 Bran, Romania, poster presentation - P2.
 21. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. Stefan, R. Birjega, “Upconversion luminescence properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with Yb and Tm”, International Conference "MODERN LASER APPLICATIONS" Third Edition, INDLAS 2013, 20-24 May 2013 Bran, Romania, poster presentation - P5.
 20. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, A. Stefan, O. Toma, S. Nastase, "Synthesis and characterization of Europium-doped nano Langasite", 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26-28 April 2013, Wroclaw, Poland (poster presentation).
 19. **C. Matei**, S. Georgescu, A.M. Voiculescu, S. Nastase, “Synthesis by Pechini method of Eu^{3+} :nanolangasite”, Physics Conference TIM-12, 27-30 November 2012, Timisoara, Romania; Abstract book pg. 74, Poster presentation API 74.
 18. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, S. Nastase, “Upconversion luminescence of nanolangasite doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ”, Physics Conference TIM-12, 27-30 November 2012, Timisoara, Romania; Abstract Book pg. 14, Oral presentation API F205.
 17. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, **C. Matei**, A. G. Stefan, O. Toma, ”Upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ”, International Conference on Optics “Micro- to Nano- Photonics III - ROMOPTO 2012”, 3-6 September 2012, Bucharest, Romania, Oral presentation I.I.6.
 16. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, L. Gheorghe, A. Achim, **C. Matei**, A. Stefan, “Infrared excited red, green, violet and UV luminescence from Langasite crystal doped with Erbium and Ytterbium”, 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and

Devices, 3-6 September 2012, Belgrad, Serbia, Book of Abstract ISBN: 978-86-7306-116-0, pg. 145, Poster P1.2-31.

15. A.-M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, O. Toma, **C. Matei**, A. Stefan, “Upconversion processes in langasite nanopowders doped with erbium and ytterbium”, 8th International Conference on *f*- Elements, 26-31 August 2012, Udine, Italy, presentation OPT 32P; Poster presentation.
14. **C. Matei**, S. Georgescu, D. Berger, S. Nastase, A..M. Voiculescu, A. Stefan, “Luminescence properties in ZrO₂ nanoparticles doped with Er and Yb”, 8TH International Conference on *f*- Elements, 26-31 August 2012, Udine, Italy, presentation OPT 31P; Poster presentation.
13. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Mastase, **C. Matei**, A. Stefan, “Synthesis and characterization of Langasite nanopowders doped with Erbium and Ytterbium”, 8th General Conference of Balkan Physical Union - 8th BPU, 5-7 July 2012, Constanta, Romania, presentation SP-P11; Poster presentation.
12. **C. E. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, S. Nastase, “Luminescence properties of Eu-doped La₂(Ga_{1-x}Al_x)_{5.5}Nd_{0.5}O₁₄ nano-powders syntetized by a citrate sol-gel method”, Physics Conference TIM-11, 24-27 November 2011, Timisoara, Romania; Abstract Book, ISBN 978-973-125-354-1, presentation API-P12 (pg. 138).
11. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, O. Toma, **C. Matei**, R. Birjega, L. Petrescu, “Luminescence properties of La₃G_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ doped with erbium and ytterbium”, Physics Conference TIM-11, 24-27 November 2011, Timisoara, Romania; Abstract Book, ISBN 978-973-125-354-1, presentation API-P26 (pg. 149).
10. A.M. Voiculescu, S. Georgescu, R. Birjega, O. Toma, **C. Matei**, L. Petrescu, I. Enculescu, E. Matei, “Infrared-excited bright green and red luminescence in La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ doped with Erbium and Ytterbium”, 12th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2011, Constanta, Romania, presentation S1-P39; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-645-9, pages 67-68.
9. **C. Matei**, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, S. Nastase, “Luminescence properties of Eu-doped La₃(Ga_{1-x}Al_x)_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ nano-powders synthesized by a citrate sol-gel method”, International Student Workshop on Laser Applications, 2nd ISWLA 2011, May 31- June 04, 2011, Bran, Romania.

8. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, **C. Matei**, O. Toma, S. Nastase, “Upconversion luminescence of langanite powders doped with erbium and ytterbium”, International Student Workshop on Laser Applications, 2nd ISWLA 2011, May 31- June 04, 2011, Bran, Romania.
7. **C. Matei**, A.M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Nastase, O. Toma, M. Osiac, “Langatate and langanite doped with Eu^{3+} -possible new phosphors”, International Student Workshop on Laser Applications ISWLA 2010, May 25 - 28, 2010, Bran, Romania.
6. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, E. Cotoi, O. Toma, C. E. Matei, O. Sandu, “The upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}:\text{Yb}$ and $\text{YVO}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ nanophosphors,” Micro- to Nano-Photonics II - ROMOPTO 2009 Conference, August 31 - Sept. 03, 2009, Sibiu, Romania, presentation III.P.2.
5. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, L. Gheorghe, A. Achim, O. Toma, C. E. Matei, M. Osiac, “Growth and characterization of the partially disordered $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5-x}\text{Al}_x\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ single crystals doped with Eu^{3+} ”, Romanian Conference on Adv. Materials, Brasov, Romania, 25-28 August 2009; Abstract Book, ISSN 1842-3574, page 23 (2009)
4. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Tiseanu, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, “Eudoped langasite, langatate and langanite - possible new red phosphors”, Romanian Conference on Advanced Materials, Brasov, Romania, 25-28 August 2009; Abstract Book, ISSN 1842-3574, page 28 (2009).
3. C. Tiseanu, A. Voiculescu, C. Matei, S. Dobroiu, S. Georgescu, V. I. Parvulescu, “Optical properties of terbium complexes bound to mesostructured silica”, Romanian Conference on Advanced Materials, Brasov, Romania, 25-28 August 2009; Abstract Book, ISSN 1842-3574, page 68 (2009).
2. A. M. Voiculescu, S. Georgescu, E. Cotoi, O. Toma, C. Matei, “Reflectance spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanophosphors”, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2009, Constanta, Romania, presentation S1-P66; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-507-0, page 88 (2009).
1. C. Matei, A. M. Voiculescu, S. Georgescu, E. Cotoi, O. Toma, O. Sandu, “Visible luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}:\text{Yb}$ and $\text{YVO}_4:\text{Er}:\text{Yb}$ nanophosphors excited in infrared”, 10th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2009, Constanta, Romania, presentation S1- P65; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-507-0, page 88 (2009).