



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

Flavius-Marian VOICU

**OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR SISTEME OXIDICE
MONOCRISTALINE ȘI POLICRISTALINE DE INTERES PENTRU LASER
CU SOLID**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific
Dr. Vasile-Șerban GEORGESCU

București, 2018

Universitatea BUCUREȘTI

Către _____

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 05.12.2018 ora 12.00 în Amfiteatrul A4 din cadrul Facultății de Fizică, Măgurele, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

Obținerea și caracterizarea unor sisteme oxidice monocristaline și policristaline de interes pentru laser cu solid

Elaborată de Drd. Flavius-Marian VOICU

în vederea acordării titlului științific de DOCTOR în FIZICĂ

cu următoarea comisie:

Președinte: Prof. Univ. Dr. Ștefan ANTOHE
Univ. București, Facultatea de Fizică

Conducător Științific: CS I, Dr. Vasile-Șerban GEORGESCU
INFLPR Măgurele

Referenți:

1. Prof. Dr. Eugen OSIAC,
Univ. de Medicină și Farmacie, Craiova
2. Conf. Dr. Florin STĂNCULESCU
Univ. București, Facultatea de Fizică
3. CS II, Dr. Lucian GHEORGHE,
INFLPR Măgurele

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

Cuprins

Introducere	3
1. Metodele de obținere a materialelor investigate în cadrul tezei.	4
1.1. Metoda de creștere Czochralski	4
1.2. Obținerea ceramicilor cristaline oxidice prin metoda sintezei în fază solidă	4
2. Obținerea monocristalelor oxidice $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LGSB), pure și dopate cu ioni de Yb^{3+} prin metoda Czochralski	4
2.1. Monocristalul LGSB	4
2.1.1. Obținerea și caracterizarea cristalului de LGSB pur.....	4
2.1.2. Rezultate și discuții.....	6
2.2. Monocristalul LGSB dopat cu Yb^{3+}	12
2.2.1. Obținerea și caracterizarea cristalului de Yb^{3+} : LGSB.....	12
2.2.2. Rezultate și discuții.....	14
3. Obținerea policristalelor oxidice (ceramici) folosind metoda sintezei în stare solidă	21
3.1. Oxidul de scandiu dopat cu Sm^{3+} (Sm^{3+}: Sc_2O_3)	21
3.1.1. Obținerea și caracterizarea Sm^{3+} : Sc_2O_3	21
3.1.2. Rezultate și discuții.....	22
3.2. Oxidul de lutețiu dopat cu Sm^{3+} (Sm^{3+}: Lu_2O_3)	26
3.2.1. Obținerea și caracterizarea Sm^{3+} : Lu_2O_3	26
3.2.2. Rezultate și discuții.....	27
4. Concluzii generale și perspective	30
Bibliografie	

Introducere

În prezent, există puține materiale laser solide care posedă emisie eficientă în vizibil, iar lungimile de undă accesibile sunt foarte limitate. Cercetările fundamentale de fizica laserilor cu solid și a cristalelor optic neliniare (NLO) au evidențiat două soluții privind obținerea de emisie laser în domeniul vizibil: (1) prin procese de emisie laser directă a ionilor de pământuri rare (RE), care permit tranziții laser în domeniul vizibil, dopați în monocristale gazdă adecvate; (2) prin procese de generare a armonicii a doua (SHG) sau autodublare de frecvență (SFD) în monocristale NLO a emisiilor laser eficiente din domeniul infraroșu apropiat (NIR).

O alternativă la monocristale gazdă pentru ionii RE activi laser, sunt ceramicile oxidice policristaline transparente, cu absorbție și difuzie reziduală foarte redusă, în care direcția de pompaj și procesele laser nu depind de orientarea cristalografică. Ceramicile transparente sunt materiale compuse din micro-monocristale oxidice cu structură cubică. Aceste materiale prezintă perspective deosebite, dar pentru a fi eficiente, metodele de fabricare trebuie să asigure obținerea unor ceramici transparente cu calități structurale și funcționale comparative sau superioare monocristalelor.

Monocristalele de borați binari de scandiu și pământuri rare, de calitate optică înaltă și dimensiuni relativ mari, sunt foarte buni candidați pentru conversia de frecvență în domeniul vizibil și pentru realizarea de noi laseri autodublori de frecvență, compacți, în cazul dopării cu ioni de pământuri rare $[RE^{3+}]$. În general, industria preferă producerea masivă a materialelor active laser care prezintă o topire congruentă a materiei prime. Metoda de obținere cea mai convenabilă a acestor tip de monocristale este creșterea prin metoda Czochralski. În această direcție, în cadrul tezei au fost crescute prin metoda Czochralski și investigate monocristalele oxidice NLO de tip $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ - LGSB ($x + y + z = 4$), optimizate pentru conversia de frecvență la puteri mari și pentru realizarea de noi laseri autodublori de frecvență (SFD) cu emisie în verde, compacți și acordabili, în cazul cristalelor LGSB dopate cu ioni Yb^{3+} .

Materialele ceramice policristaline, cel mai intens și totodată recent studiate, sunt granatul de ytriu și aluminiu ($Y_3Al_5O_{12}$ – YAG și sesquioxizii Ln_2O_3 ($Ln = Sc, Y, Lu$)). Cercetările au arătat că în aceste materiale ceramice se pot încorpora cantități mult mai mari de dopanți în comparație cu monocristalele de același tip, ducând chiar la realizarea unor sisteme active laser noi. În cazul monocristalelor, datorită punctului de topire foarte ridicat (peste 2400°C în cazul sesquioxizilor și

1950°C în cazul granaților), obținerea de monocristale este extrem de dificilă, încorporarea dopantului este limitată, procesul tehnologic este lent și costisitor, iar pierderile de material sunt destul de mari. În cazul ceramicilor, pierderile de material sunt minime, cantitatea de dopant este cea introdusă inițial în procesul de fabricație și distribuția acestuia este uniformă în tot volumul de material gazdă, temperatura de sinteză este redusă cu câteva sute de grade, reducându-se totodată și timpul de obținere al acestora. În comparație cu nivelul științific actual privind obținerea și caracterizarea ceramicilor de tip granat, nivelul privind obținerea ceramicilor sesquioxidice este mult inferior. Această situație la nivel internațional demonstrează că încă există un imens potențial în obținerea de noi sisteme laser bazate pe ceramici policristaline transparente.

În scopul obținerii de noi sisteme oxidice policristaline active laser, în cadrul tezei au fost obținute, prin metoda sintezei în stare solidă și investigate ceramicile policristaline de tip sesquioxizi Sc_2O_3 și Lu_2O_3 dopate cu ioni de Sm^{3+} .

1. Metodele de obținere a materialelor investigate în cadrul tezei

1.1. Obținerea monocristalelor oxidice prin metoda de creștere Czochralski

Creșterea monocristalelor prin metoda Czochralski este una dintre cele mai folosite metode de creștere la nivel industrial pe plan internațional. Această metodă se aplică cu succes în obținerea compușilor cu topire congruentă. Spunem despre un compus că are topire congruentă atunci când compoziția topiturii este aceeași ca cea a cristalului crescut. Cunoscută din 1918, metoda de creștere Czochralski constă în tragerea pe verticală în sus a cristalului din topitura conținută într-un creuzet. Avantajele folosirii acestei metode sunt:

- se poate aplica unei game largi de cristale;
- se poate observa direct cristalul și topitura în timpul creșterii;
- cristalul nu intră în contact direct cu creuzetul;
- viteză de creștere relativ mare (1-2 mm/h);
- se pot obține cristale mari de calitate optică ridicată.

1.2. Obținerea ceramicilor cristaline oxidice prin metoda sintezei în fază solidă

Fabricarea ceramicilor transparente de calitate laser este un proces foarte delicat. Ikesue și colaboratorii (Japan Fine Ceramic Center din Nagoya) au fost primii care au dezvoltat tehnologia obținerii ceramicii policristaline transparente de Nd: YAG ca mediu laser activ. Acestia au demonstrat că ceramicile au calități

optice egale sau superioare celor ale monocristalelor laser tradiționale. De asemenea, au arătat eficiența și funcționalitatea ridicată a ceramicilor transparente. Tehnica dezvoltată la Japan Fine Ceramic Center din Nagoya s-a bazat pe amestecul intim în stare solidă a oxizilor. În această tehnică, pulberile de oxizi de ytriu, aluminiu și neodim au fost cântărite în raport stoichiometric, iar apoi amestecate, împreună cu un ajutor de sintetizare (ortosilicat de tetraetil-TEOS), folosind bile din alumină, amestecul astfel omogenizat fiind apoi uscat prin metoda “spray- drying”, rezultând particule sferice (ordinul zecilor de micrometri), care apoi au fost presate isostatic la aproximativ 140MPa, în pastile. Acestea au fost sintetizate la 1750°C, în vid înaintat.

2. Obținerea monocristalelor oxidice $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LGSB) prin metoda Czochralski

2.1. Monocristalul LGSB

2.1.1. Metode de obținere și caracterizare a cristalului LGSB

Au fost obținute mai multe monocristale prin metoda de creștere Czochralski, folosind instalația de creștere din dotarea laboratorului. Obținerea cristalelor de tip LGSB cu o calitate optică bună necesită o optimizare a parametrilor de creștere (vitezele de tragere și rotație). În realizarea montajului, s-a folosit un creuzet de iridiu (3 cm diametru, 3 cm înălțime și cu o grosime de 1 mm), izolarea termică a acestuia făcându-se cu oxid de zirconiu, iar atmosfera de creștere a fost de azot. Pentru a preveni și reduce pierderile datorate evaporarilor de B_2O_3 și condensării vaporilor pe suprafața cristalului, au fost experimentate câteva configurații ale montajului de creștere, prezentate în Figura 2.1.

În cazul primului montaj experimental, prezentat în Figura 2.1a, s-au observat evaporări mari ale oxidului de bor și depuneri masive pe corpul cristalului. Pentru a diminua aceste pierderi, am confecționat un disc de platină întrerupt (pentru a împiedica inducția în el), pe care l-am așezat pe creuzetul în care se afla materia primă, montaj prezentat în Figura 2.1b. Creuzetul de platină a fost așezat pe un suport din alumină, iar prin partea inferioară a montajului s-a realizat introducerea unui flux de azot. Acest montaj a redus rata de evaporare, totuși, datorită gradientului termic din interiorul montajului, încă aveam evaporări de oxid de bor și depuneri pe cristal, iar creuzetul exterior din alumină se fisura. Evaporările au fost reduse folosind montajul prezentat în Figura 2.1c, adăugând un inel din

alumină în interiorul capacului postâncălzitor și eliminând fluxul de azot folosit în montajul LGSB.

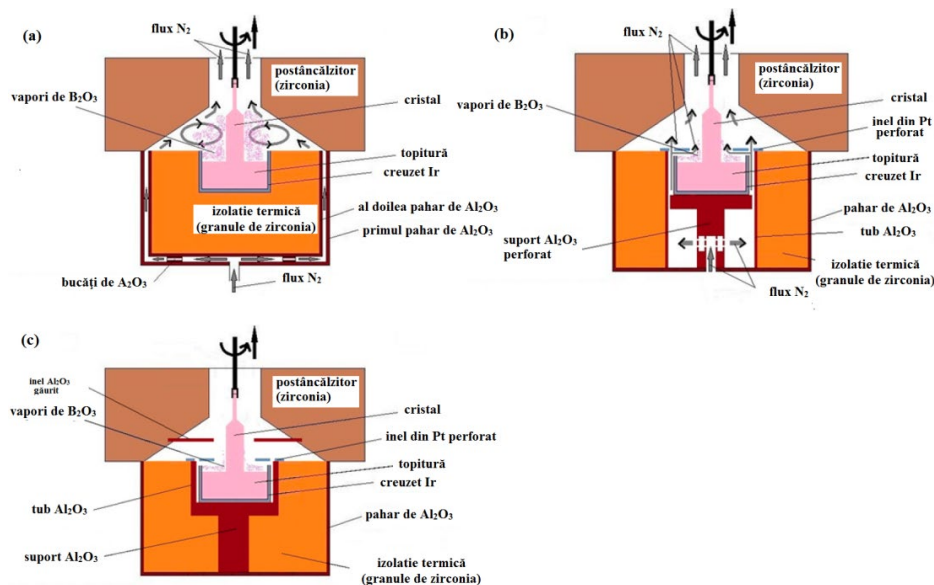


Figura 2.1. Montajele experimentale folosite la creșterea cristalelor de LGSB

Temperaturile de creștere a cristalelor au fost determinate cu ajutorul unui pirometru optic în infraroșu ca fiind cuprinse între 1480 și 1510⁰C. Vitezele de tragere și rotație ale cristalelor au fost optimizate la 1.8 - 2 mm/h și respectiv 8 – 10 rpm. Diametrul cristalelor crescute, și implicit temperatura de echilibru la interfața solid – lichid, a fost realizată/modificată prin ajustarea temperaturii creuzetului, bazându-ne pe observarea directă a interfeței solid-lichid, pe toată durata de creștere a cristalului. Cristalele au fost răcite de la temperatura de creștere până la temperatura camerei cu o rată de 25⁰C/h, pentru a reduce stresul termic acumulat în cristalul crescut. Compoziția chimică și uniformitatea compozițională a cristalelor obținute au fost determinate cu ajutorul spectroscopiei de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP-AES).

Radiația fundamentală a unui laser pulsant Q-smart Nd: YAG 850 (10 Hz, 850 mJ@1064 nm, cu o durată a pulsului de 6 ns) a fost folosită pentru a testa generarea armonicii a doua în materialele sintetizate și cristalele obținute. Cu ajutorul unui spectrometru de tip Varian Cary 5000 UV-vis-NIR (200-3000 nm), a fost măsurat spectrul de transmisie al cristalului LGSB. Folosindu-se metoda unghiului de deviație minimă, au fost măsurati indicii de refracție pe o prismă triunghiulară (unghiul la vârf egal cu 59⁰ 33'), tăiată și orientată din cristalul obținut. Folosindu-se emisiile în domeniul vizibil ale diferitelor lămpi cu gaz (Cd, Hg, Hg/Cd/Zn, Na) și un oscilator parametric optic (OPO EKSPLA model

NT342B) s-au măsurat valorile indicilor de refracție în funcție de lungimea de undă.

2.1.2. Rezultate și discuții

Spectrele de difracție de raze X măsurate pe compuși $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ sintetizați, pentru diferite valori ale parametrului compozițional x sunt prezentate în Figura 2.2. Se observă schimbarea structurală a compușilor $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ de la structura monoclinică (grupul spațial $C2/c$) la cea trigonală (grupul spațial $R32$) pentru o concentrație de ioni Gd mai mare sau egală cu 30 at. % ($x \geq 0.3$).

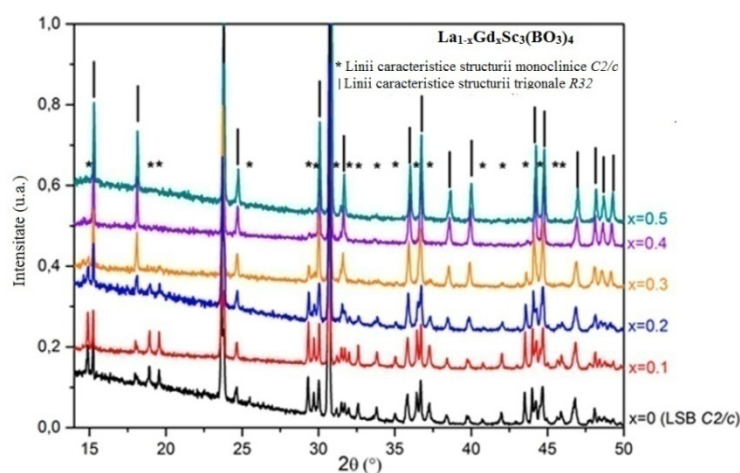


Figura 2.2. Spectrele de difracție de raze X ale compușilor sintetizați de $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$. Vârfulurile marcate cu stelute corespund fazei monoclinice ale LSB, iar liniile verticale corespund fazei trigonale.

Deoarece cristalele de tip LGSB sunt compuși peritectici, secretul de a cristaliza din topitură direct în fază trigonală $R32$ este de a folosi un exces de LaBO_3 - ScBO_3 în topitură. De aceea, compoziția topiturii ar trebui să se afle între punctele P și E în diagrama de fază $(\text{La}, \text{Gd})\text{BO}_3$ - ScBO_3 prezentată în Figura 2.3. Compoziția topiturii se poate exprima ca în ecuația:

$$\begin{aligned} \frac{3-x}{3} \text{La}_y \text{Gd}_{1-y} \text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4 + \frac{4x}{3} (\text{La}_y \text{Gd}_{1-y})(\text{BO}_3) \\ = (\text{La}_y \text{Gd}_{1-y})_{1+x} \text{Sc}_{3-x}(\text{BO}_3) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Pentru a determina cantitatea minimă a fluxului de LaBO_3 - GdBO_3 ce se află între punctele eutectic și peritectic (Figura 2.3), au fost preparate câteva probe de $(\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_{1+x}\text{Sc}_{3-x}(\text{BO}_3)_4$ cu $0 \leq x \leq 0.3$ prin sinteză în fază solidă.

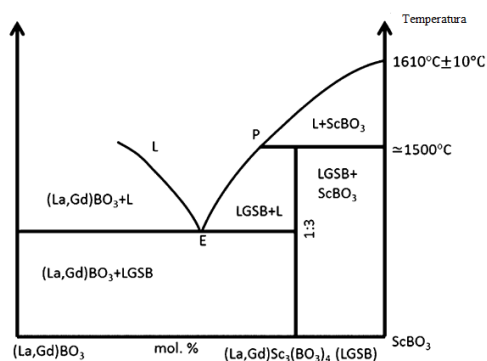


Figura 2.3. Diagrama de fază a $(La, Gd)BO_3$ - $ScBO_3$, pornind de la diagrama de fază a $CeBO_3$ - $ScBO_3$ publicată de Durmanov și al.

După sintetizare, probele au fost mojarate și puse în creuzete de platină. Toate probele au fost în continuare sinterizate la $1550^\circ C$ și răcite la temperatura camerei de două ori. Încălzirea și răcirea s-au efectuat cu o rată de $10^\circ C/min$. Din măsurătorile de difracție de raze X pe probele obținute, prezentate în Figura 2.4, faza de calcit a $ScBO_3$ (grupul spațial $R\bar{3}c$) nu mai este prezentă pentru valori ale lui $x \geq 2$. Pe baza acestor rezultate, ne putem aștepta să obținem cristale LGSB cu o structură trigonală $R32$, pornind de la topituri cu un conținut de $(La, Gd)BO_3$ de peste 20 at. %.

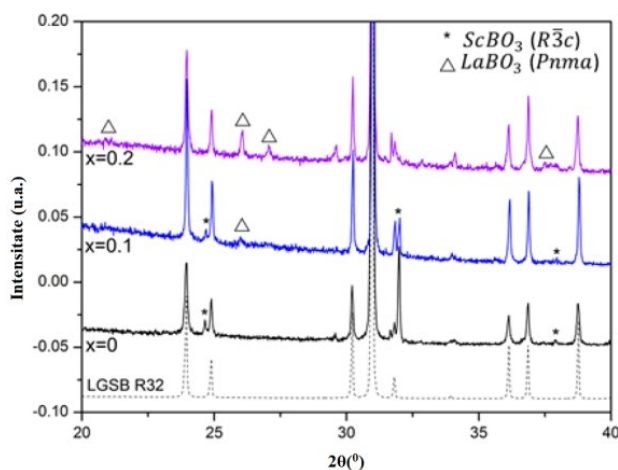


Figura 2.4. Difracția cu raze X a $(La_{0.6}Gd_{0.4})_{1-x}Sc_{3-x}(BO_3)_4$ pentru $x = 0.0, 0.1, 0.2$ și referința pentru LGSB pur (faza trigonală $R32$).

Deoarece LGSB sunt compuși peritectici, topitura și cristalul crescut nu au aceeași compoziție. Prin urmare, pentru a stabili interfața de creștere avem nevoie de un gradient termic ridicat. Pe de altă parte, acest lucru duce la evaporări masive și implicit la schimbări în compoziția topiturii, fapt ce se dorește a fi evitat. Pentru aceasta, trebuie găsit un compromis pentru a realiza creșterea. Pentru obținerea cristalelor de $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$), cu un deficit de

Sc_2O_3 ($z < 3$) în topitură, au fost experimentate câteva montaje termice, care să ne permită controlul eficient al proceselor prezentate mai sus. Trei dintre ele au fost prezentate în Figura 2.1.

Pentru primul montaj, prezentat în Figura 2.1a, avem un flux continuu de N_2 pe toata durata de creștere a cristalului și în prima parte a procesului de răcire a cristalului, până când topitura se solidifică, flux ce are rolul de a îndepărta vaporii de B_2O_3 direct din zona de creștere, bazându-ne pe convecția gazului în jurul cristalului și la suprafața topiturii. Folosind acest prim montaj, au fost crescute câteva cristale de LGSB, pornind de la diferite compoziții ale materiei prime. Trei dintre aceste cristale sunt prezentate în Figura 2.5. Pentru creșterea lor, a fost folosită o amorsă cristalină de LGSB, fără a se cunoaște însă orientarea acesteia. Cele mai bune rezultate, din punct de vedere al transparenței cristalului, au fost obținute pentru compoziția materiei prime $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.5}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$. Parametrii specifici creșterii, viteza de tragere și viteza de rotație, au fost optimizați la 1.5 mm/h și respectiv, 10 rpm (Figura 2.5c).

Totuși, când iluminăm cristalul cu o sursă cu emisie în infraroșu la 1064 nm, se observă o emisie în verde în toate direcțiile. Acest lucru reflectă prezența unor defecte, cum ar fi îngemănări, care produc împrăștierea luminii ca o rețea de difracție, identic cu cele observate în borații $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{BO}_3)_4$ -LYSB și YAB.



Figura 2.5. Cristale LGSB crescute folosind montajul termic prezentat în Figura 2.1a, pornind de la următoarele compoziții ale topiturii: (a) $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.6}\text{Sc}_{2.9}(\text{BO}_3)_4$, (b) $\text{La}_{0.625}\text{Gd}_{0.625}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$ și (c) $\text{La}_{0.75}\text{Gd}_{0.5}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$.

În al doilea montaj, prezentat în Figura 2.1b, a fost adăugat un inel de platină întrerupt. Acesta reduce gradientul termic deasupra și în interiorul topiturii. Distanța dintre suprafața superioară a creuzetului de iridiu și inelul de platină este de aproximativ 2 mm. Pe baza rezultatelor obținute folosind primul montaj și pe baza testelor preliminare privind proprietățile cristalelor obținute de generare a armonicii a doua, au fost preparate materii prime cu o compoziție intermediară între compozițiile prezentate în Figura 2.5b și respectiv, 2.5c. Au fost crescute

câteva cristale de LGSB, variind parametrii de creștere, pornind de la compoziția topiturii $\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{0.75}(\text{BO}_3)_4$. Cel mai bun cristal calitativ optic a fost obținut folosind o viteză de tragere de 1.8 mm/h și o rotație a cristalului de 10 rpm. Amorsa cristalină folosită a fost tot de LGSB, fără a se cunoaște orientarea cristalografică a acesteia. O fotografie a acestui cristal este prezentată în Figura 2.6, fotografie realizată în interiorul camerei de creștere. Experimentele făcute pentru obținerea armonicii a doua a radiației fundamentale 1064 nm a laserului „Nd:YAG Laser Quantel Q-Smart 850” au arătat prezența unor împrăștieri ale emisiei la 532 nm, dar la un nivel mult mai redus decât în cazul celor crescute anterior, folosind primul montaj termic.



Figura 2.6. *Cristal LGSB crescut folosind al doilea montaj termic, pornind de la o compoziție a topiturii $\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{0.75}(\text{BO}_3)_4$.*

Al treilea montaj termic folosit, prezentat în Figura 2.1c, a fost utilizat pentru obținerea cristalelor NLO de tip LGSB. Compoziția chimică a materiei prime a fost aceeași ca și cea folosită în experimentele realizate cu al doilea montaj, și anume $\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{0.75}(\text{BO}_3)_4$. Diferența în acest al treilea montaj a fost că s-a eliminat fluxul de N_2 (creșterea cristalului făcându-se în atmosfera statică de N_2) și a fost adăugat un inel din Al_2O_3 în interiorul postîncălzitorului. Distanța dintre acesta și suprafața superioară a creuzetului de iridiu a fost de aproximativ 20 mm. Folosirea acestui al treilea montaj a permis obținerea cristalelor optice neliniare de LGSB fără defecte de împrăștiere optică. Parametrii de creștere au fost optimizați la o viteză de tragere de 2 mm/h și o rotație a cristalului de 8-10 rpm. Morfologia creșterii și calitatea optică a cristalelor crescute depind de direcția de creștere. Cristalele cu cea mai bună calitate optică au fost obținute folosind o amorsă de LGSB orientată după direcția $\langle 001 \rangle$ (paralelă cu axa c - sau axa Z a cristalului). În secțiune transversală, cristalul crescut are formă hexagonală, cu fațetele $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ și $\{11\bar{2}0\}$ bine reliefate. În Figura 2.7 este prezentat unul dintre cristalele crescute în lungul axei c . Investigațiile realizate în continuare au fost făcute pe acest cristal. În Figura 2.8 este prezentat spectrul de difracție de raze X

realizat pe pulbere din cristalul de LGSB crescut în lungul axei c împreună cu referința ICDD 01-080-3941 caracteristică cristalului de LGSB, publicată de Xu și colaboratorii (grup spațial $R32$, $a = 9.7933 \text{ \AA}$, $c = 7.9540 \text{ \AA}$).



Figura 2.7. *Cristal de LGSB crescut în lungul axei c , folosind montajul din Figura 2.1c. În stânga este prezentată imaginea din lateral iar în dreapta imaginea de sus a cristalului.*

Analiza cu raze X a structurii cristalului arată că toate liniile de difracție obținute corespund celor structurii de tip huntit, neexistând linii adiționale corespunzătoare altor faze. Din spectrul de difracție de raze X au fost calculați parametrii celulei elementare ai cristalului de LGSB, $a = 9.794(4) \text{ \AA}$ și $c = 7.961(6) \text{ \AA}$.

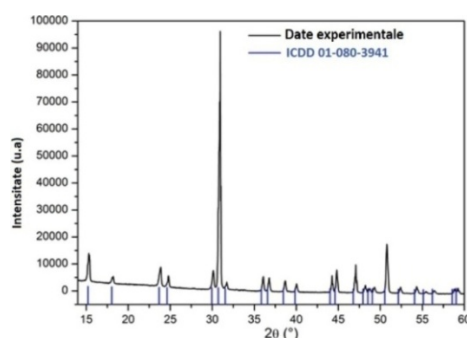


Figura 2.8. *Spectrul de difracție de raze X realizat pe pulbere din cristalul de LGSB.*

Spectrul optic de transmisie realizat pe o probă cristalină de LGSB, cu o grosime de 2.5 mm, tăiată pe direcția (001), a fost realizat în domeniul spectral 200 – 3000 nm și este prezentat în Figura 2.9. Cristalul prezintă un domeniu larg de transparență, limitat la lungimi de undă mici, aproximativ 230 nm. Acest lucru face din cristalul de LGSB un bun candidat pentru diferite aplicații în optica neliniară, în special în domeniul vizibil și ultraviolet. Transmisia este puțin redusă față de valoarea raportată anterior, pentru cristalele de LYSB și LGSB, obținute prin creștere din soluție (TSSG).

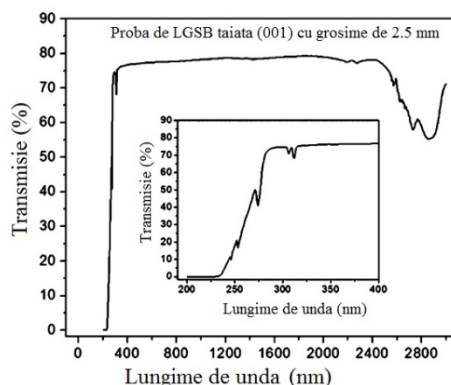


Figura 2.9. *Spectrul de transmisie al cristalului de LGSB (grosimea probei de 2.5 mm). În medalion este prezentat spectrul de transmisie în zona UV.*

Indicii de refracție ai cristalului LGSB, prezentat în Figura 2.7, au fost măsurați prin tehnica deviației minime, folosind o prismă tăiată din cristalul crescut, cu două fețe lustruite la calitate optică. Orientarea prisme este prezentată în Figura 2.10.



Figura 2.10. *Prisma tăiată și orientată din cristalul LGSB.*

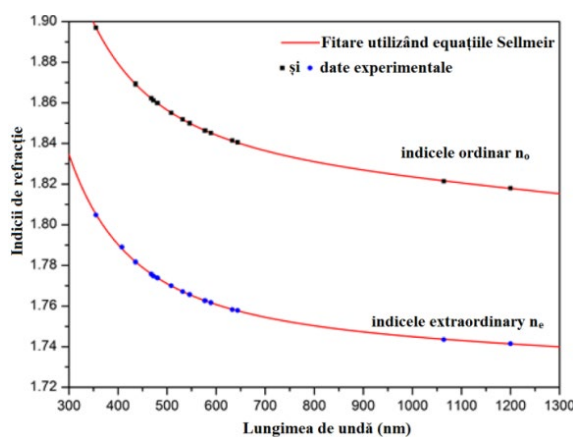


Figura 2.11. *Indicii de refracție ai cristalului LGSB și fitarea datelor experimentale folosind ecuațiile Sellmeier.*

Din valoarea indicilor de refracție calculați și prezentați în Tabelul 2.1 și Figura 2.11, rezultă faptul că cristalul LGSB este un cristal uniaxial negativ, ($n_o > n_e$).

Tabelul 2.1. Valoarea indicilor de refracție la diferite lungimi de undă.

Lungimea de undă (μm)	n_o		n_e	
	măsurat	calculat	măsurat	calculat
0.3550	1.8970	1.8971	1.8048	1.8052
0.4358	1.8694	1.8693	1.7817	1.7818
0.4678	1.8623	1.8622	1.7757	1.7759
0.4722	1.8612	1.8614	1.7748	1.7752
0.4811	1.8599	1.8597	1.7738	1.7738
0.5086	1.8551	1.8551	1.7700	1.7699
0.5320	1.8518	1.8518	1.7671	1.7671
0.5461	1.8501	1.8500	1.7657	1.7656
0.5770	1.8464	1.8464	1.7627	1.7627
0.5893	1.8452	1.8452	1.7617	1.7616
0.6328	1.8415	1.8413	1.7583	1.7584
0.6438	1.8406	1.8404	1.1579	1.7577
1.064	1.8214	1.8216	1.7435	1.7437
1.200	1.8180	1.8179	1.7415	1.1.7414

Datele experimentale obținute au fost fitate cu ajutorul ecuațiilor Sellmeier (2.2) și (2.3) (în paranteze sunt exprimate deviațiile standard):

$$n_o^2(\lambda) = 3.317(3) + \frac{0.0320(9)}{\lambda^2 - 0.014(3)} - 0.24(2)\lambda^2 \quad (2.2)$$

$$n_e^2(\lambda) = 3.027(3) + \frac{0.0267(9)}{\lambda^2 - 0.011(3)} - 0.009(2)\lambda^2 \quad (2.3)$$

În comparație cu cristalul YAB, cristalul LGSB prezintă o birefrință mai mare ($\Delta n = 0.078$ la 1064 nm față de 0.071 la YAB). Totuși, datorită dispersiei mai mari în domeniul UV, lungimea de undă minimă pentru generarea armonicii a doua de tip I este de doar 570 nm pentru LGSB (Figura 2.12a) în comparație cu 490.5 nm pentru YAB.

Datorită acestui fapt, generarea armonicii a patra la 266 nm (obținută din armonica a doua la 532 nm) nu este posibilă în cristalul de LGSB.

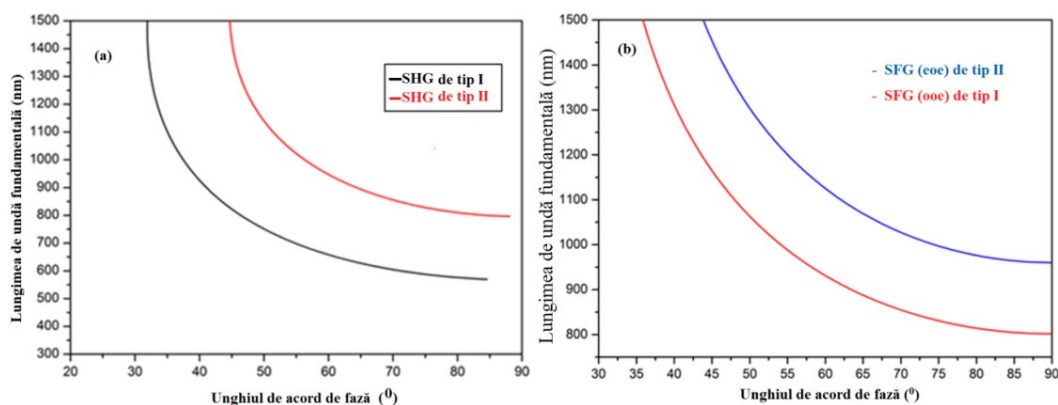


Figura 2.12. (a) Curbele calculate ale acordurilor de fază SHG de tip I și II și (b) curbele calculate ale acordurilor de fază SFG de tip I și II ($\omega+2\omega$) în cristalul de LGSB, valori obținute folosind ecuațiile Sellmeier.

După cum putem observa în Figura 2.12a, poate fi obținută emisia la 355 nm prin dublare a frecvenței de tip II a emisiilor la 1064 și 532 nm în cristalul de LGSB, cu un unghi de acord de fază de 65.5° . În comparație cu datele publicate anterior cu privire la cristalul de LGSB, s-a determinat că unghiul de acord de fază pentru dublarea frecvenței de tip I la 1064 nm este 35.8° în loc de 34.8° . Diferența poate proveni de la numărul mai mare de puncte experimentale, dar mai mult mai sigur, din cauza ușoarei diferențe de compoziție chimică.

2.2. Monocristalul LGSB dopat cu Yb^{3+}

2.2.1. Obținerea și caracterizarea cristalului de Yb^{3+} :LGSB

Sistemele laser cu emisie în verde (532 nm) din domeniul vizibil pot fi folosite în numeroase aplicații, în special medicale, cum sunt îndepărtarea culorii roșii a tatuajelor și chirurgie, monitoare sau pentru generarea de radiații în domeniul ultraviolet.

Borații de scandiu și pământuri rare sunt candidați buni pentru acest tip de aplicații, iar folosirea metodei de creștere Czochralski duce la obținerea unor cristale de calitate optică ridicată și nehiroscopice. Aceste cristale au o structură de tip huntit non- centrosimetric.

În cadrul tezei, a fost studiată obținerea cristalului de $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Yb}_w\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ (Yb^{3+} : LGSB) cu $x + y + w + z = 4$, realizându-se caracterizarea optică și experimente de emisie laser în IR.

Compoziția chimică a cristalului a fost $(\text{La}_{1-x/4}\text{Gd}_{1-y-x/4}\text{Yb}_{x/2}) \times (\text{Sc}_{3-x/2}\text{Yb}_{x/2})(\text{BO}_3)_4$ cu $0.4 \leq y \leq 0.6$ și $0 \leq x \leq 0.2$. Materiile prime folosite în obținerea $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Yb}_w\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + w + z = 4$) au fost obținute prin sinteză în fază solidă pornind de la oxizi de lantan, gadoliniu, scandiu și yterbiu cu o puritate de 99.999

% (aceștia au fost încălziți prealabil la 1000°C timp de 12 ore în aer, pentru eliminarea apei), oxidul de bor având o puritate de 99.98%. La fel ca și în cazul obținerii cristalului de LGSB pur, a fost folosit un exces de oxid de bor 5% masic în raport cu cantitatea stoichiometrică, exces adăugat pentru compensarea pierderilor datorate evaporărilor. Compușii au fost cântăriți în concordanță cu raportul stoichiometric, amestecați, compactizați în pastile cu diametru și înălțime de 3cm, folosind o matriță metalică și apoi sintetizați în aer în cuptor tip Naberthern LTH la o temperatură de 1200°C.

Au fost crescute două cristale prin metoda Czochralski în creuzet de iridiu (30 mm în diametru și înălțime), în atmosferă de N₂. Montajul termic folosit a fost același ca și în cazul cristalului de LGSB pur. Primul cristal (Figura 2.13a), cu un dopaj de 7.7 at. % în topitură, a fost crescut pe amorsă din fir de iridiu, având următorii parametri de creștere:

- a) viteza de rotație a cristalului, $v_{\text{rot}} = 30$ rpm,
- b) viteza de tragere, $v_{\text{tr}} = 0.4 - 0.6$ mm/h.

Cel de-al doilea cristal (Figura 2.13b), cu un dopaj de 16.67 at. % în topitură, a fost crescut folosind o amorsă din cristal LGSB, orientată pe axa $\vec{c}$, parametrii de tragere fiind:

- a) viteza de rotație a cristalului, $v_{\text{rot}} = 5 - 10$ rpm,
- b) viteza de tragere, $v_{\text{tr}} = 1.8 - 2.0$ mm/h.

Temperaturile de creștere au fost măsurate cu ajutorul unui piometru în infraroșu, acestea fiind de aproximativ 1480 – 1500°C. Răcirea cristalelor s-a făcut cu o rată de 25°C/h, reducându-se apariția stresului și implicat a crăpăturilor în cristale.

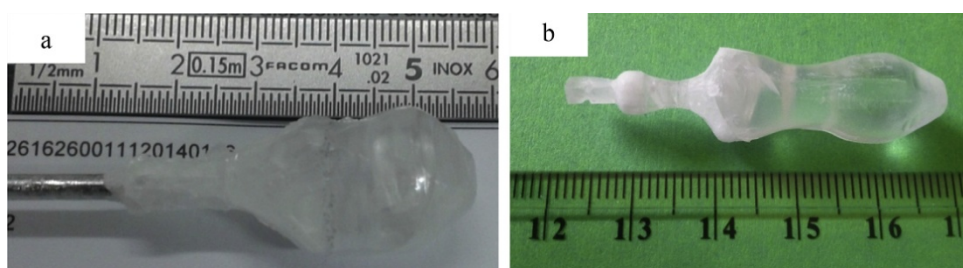


Figura 2.13. Cristalele de Yb:LGSB obținute prin metoda Czochralski: (a) crescute pe fir din iridiu (7.7 at. % Yb în topitură) și (b) crescute pe amorsă orientată pe axa $\vec{c}$ (16.67 at. % Yb în topitură).

Spectrul de difracție cu raze X a fost realizat cu ajutorul unui difractometru tip Panalytical X'Pert Pro cu anod de cupru (folosind radiația fundamentală a cuprului $K\alpha_1$), $U = 45$ kV și $I = 40$ mA. Înregistrările s-au făcut pe o perioadă de

1 oră, în domeniul $14 \leq 2\theta \leq 60$, cu un pas de 0.026° , la temperaturi cuprinse între $25 - 750^\circ\text{C}$. Compoziția chimică a cristalelor obținute a fost determinată cu ajutorul spectroscopiei de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (ICP-AES) la Serviciul Central de Analiză al Institutului de Științe Analitice (Vernaison, CNRS, Franța).

Spectrul de transmisie al cristalului LGSB a fost măsurat la temperatura camerei, folosind un spectrometru tip Varian® Cary 6000i UV-VIS-NIR (180 – 1800 nm).

Spectrele de fluorescență au fost obținute folosind ca sursă de excitație un laser cu Ti- safir (Coherent Ring laser model 899), al cărui pompaj a fost realizat folosind un laser tip Coherent seria G (10W la 532 nm). Lumina emisă este inițial colectată cu ajutorul unui monocromator tip ARC SpecraPro®750, acesta fiind echipat cu o rețea de difracție cu 1200 linii/mm, apoi procesată de un detector cu InGaAs cuplat cu un amplificator lock-in.

Au fost înregistrate spectre de absorbție și fluorescență în lumină polarizată prin adăugarea de polarizori Glan-Thomson înainte și după probă. Pentru obținerea spectrelor la temperaturi joase, probele au fost lipite pe un suport din cupru și răcite până la 10 K cu ajutorul unui criostat cu heliu ADP ce funcționează în circuit închis.

În cadrul laboratorului nostru, au fost realizate experimente laser folosindu-se două probe nedepuse, ambele obținute din cristalele crescute din topitură cu un conținut de 16.67 % at. Yb^{3+} . Un experiment a fost realizat paralel cu axa c (proba N_1 , cu o grosime de 2.55 mm) iar celălalt, perpendicular pe axa c (proba N_2 , cu o grosime de 2.11 mm). Pompajul a fost realizat cu ajutorul unei fibre optice (100 μm în diametru și apertură numerică $\text{NA}=0.22$) cuplată la o diodă laser (LIMI Co., Germania) cu emisie la 972 nm. Radiația laser a fost colimată și focalizată cu ajutorul a două lentile acromatice, ambele cu o lungime focală de 50 mm. Caracteristicile emisiei laser au fost obținute folosindu-se un rezonator liniar plan-plan. Oglinda de intrare a rezonatorului a fost depusă cu un strat cu reflectivitate ridicată ($R > 99\%$) în domeniul 1020 – 1080 nm și o transmisie ridicată, $T > 97\%$, în domeniul 970 – 980 nm). Au fost folosite câteva oglinzi de ieșire, cu transmisia variind între 1 % și 10 % în domeniul 1020 – 1080 nm. Ambele cristale au fost poziționate în apropierea oglinzii de intrare. Mai mult, fiecare cristal a fost înfășurat în folie de indiu, prinse în monturi de cupru și ținute la temperatura camerei folosindu-se un element Peltier. Pompajul a fost realizat atât în mod quasi continuu, cu o durată a pulsului de 1 ms și o rată de repetiție de 5 Hz, cât și în mod continuu.

2.2.2 Rezultate și discuții

Compozițiile chimice ale celor două cristale de Yb: LGSB au fost determinate pe probe obținute din corpurile cristalelor și sunt prezentate în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Compoziția chimică a celor două cristale de Yb: LGSB.

Yb: LGSB	Figura 2.13a	Figura 2.13b
Compoziția topiturii	$\text{La}_{0.757}\text{Gd}_{0.497}\text{Yb}_{0.077}\text{Sc}_{2.669}(\text{BO}_3)_4$	$\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.4053}\text{Yb}_{0.1667}\text{Sc}_{2.750}(\text{BO}_3)_4$
Compoziția cristalului	$\text{La}_{0.663}\text{Gd}_{0.352}\text{Yb}_{0.047}\text{Sc}_{2.938}(\text{BO}_3)_4$	$\text{La}_{0.681}\text{Gd}_{0.308}\text{Yb}_{0.129}\text{Sc}_{2.882}(\text{BO}_3)_4$

Concentrația ionilor de yterbiu în cristalele obținute a fost de 4.7 at. % și 12.9 at. %, pentru o compoziție a materiei prime $\text{La}_{0.757}\text{Gd}_{0.497}\text{Yb}_{0.077}\text{Sc}_{2.669}(\text{BO}_3)_4$ și respectiv, $\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.4053}\text{Yb}_{0.1667}\text{Sc}_{2.750}(\text{BO}_3)_4$. Din aceste analize, putem trage o primă concluzie, și aceea că ionii de Yb^{3+} se pare că substituie în principal pozițiile scandiului în matricea cristalului de LGSB.

Analiza spectrului de raze X realizat pe pulberi din cristalele crescute (Figura 2.14) arată prezența fazei trigonale unice (grup spațial $R\bar{3}2$), cu parametrii celulei elementare $a = 7.7970(1) \text{ \AA}$ și $c = 7.9582(1) \text{ \AA}$, fapt confirmat și de experimentele de generare a armonicilor a II-a a radiației fundamentale la $\lambda = 1.06 \text{ \mu m}$, atât pe pulberi cât și pe cristalul obținut.

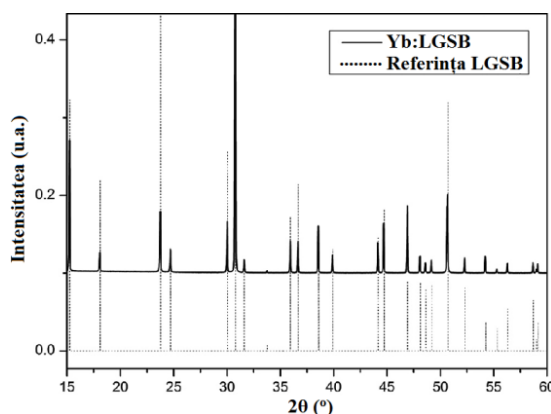


Figura 2.14. Spectrul de raze X realizat pe pulberi de Yb:LGSB dopat 4.7 at. %. Liniile punctate corespund referinței ICDD 04-018-1225 pentru LGSB.

Experimentele de raze X la temperatură înaltă au fost realizate pentru a determina coeficienții anizotropici de expansiune termală. Se observă o creștere liniară în domeniul $25^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$. În comparație cu cristalele de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$,

valorile coeficienților anizotropici de expansiune termală sunt apropiați, cu valori puțin mai mici în cazul cristalului de Yb:LGSB, valori prezentate în Tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Coeficienții de expansiune termală pentru cristalele de Yb:LGSB și Yb:YAB.

Coeficienții de expansiune termală	α_a (K ⁻¹)	α_c (K ⁻¹)	α_v (K ⁻¹)
4.7 at. % Yb:LGSB	1.78×10^{-6}	12.4×10^{-6}	16.0×10^{-6}
10 at. % Yb:YAB	3.88×10^{-6}	12.5×10^{-6}	20×10^{-6}

În Figura 2.15, este prezentat spectrul de transmisie realizat la temperatura camerei pe o probă de 4.7 at. % Yb:LGSB cu o grosime de 3 mm. Picurile de absorbție din zona infraroșului apropiat sunt atribuite benzilor de absorbție ale yterbiului (tranziția $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$), în timp ce picurile din ultraviolet sunt atribuite tranzițiilor de absorbție de pe multipletul $^8S_{7/2}$ la multipleții 6J_J ($J = 3/2 - 7/2$ în zona 300 – 315 nm) ale gadoliniului.

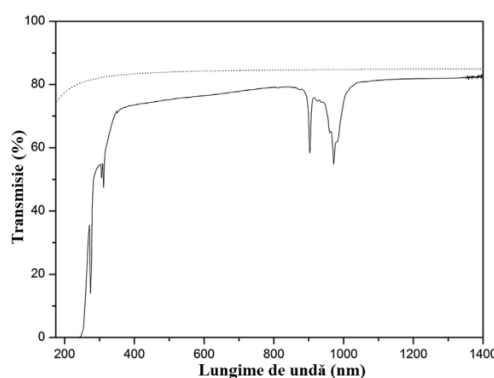


Figura 2.15. Spectrul de transmisie realizat la temperatura camerei pe o probă de 4.7 at. % Yb:LGSB. Linia punctată reprezintă transmisia teoretică a probei, calculul ținând cont de pierderile Fresnel.

Diferențele dintre transmisia teoretică (calculată pentru cristalul de LGSB pur, ținând cont de pierderile Fresnel) și transmisia obținută experimental, poate fi explicată prin pierderile datorate împrăștiilor la suprafața probei (lustruirea probei duce la pierderi de aproximativ $1/\lambda^4$).

Proba are o transparență destul de bună ($>70\%$) în domeniul 300 – 1400 nm, ceea ce este de dorit pentru emisie laser în infraroșu și conversie de frecvență neliniară. Pragul de absorbție se află la 240 nm, fiind situat puțin mai sus decât cel raportat anterior (190 nm) pentru cristalele de LGSB și LYSB obținute prin metoda creșterii din soluții cu germene în partea superioară (TSSG).

Chiar dacă analiza chimică ne indică faptul că ionii de yterbiu ocupă majoritar pozițiile scandiului, spectrul de absorbție realizat la 10 K (Figura 2.16a) indică

două picuri principale (la 10140 cm^{-1} corespunzător la 986 nm , și 10290 cm^{-1} corespunzător la 972 nm) ce pot fi atribuite tranzițiilor de pe nivelul fundamental, fapt ce ne indică existența a două inserții diferite ale ionului de yterbiu în structura matricii gazdă.

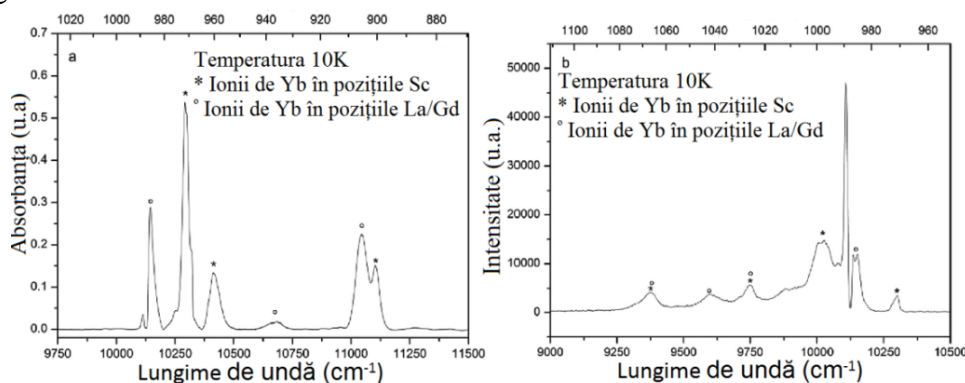


Figura 2.16. Spectrele în lumină nepolarizată realizate la 10 K pentru proba de $4.7\text{ at. \%}$ Yb:LGSB: (a) absorbție (b) emisie.

În timp ce în literatură nivelul excitat pentru ionii de yterbiu în structura YAB se află la 10188.5 cm^{-1} (981.5 nm), în Sc_2O_3 se află la 10260 cm^{-1} (974.6 nm). De aceea, în structura LGSB, semnalul la 10140 cm^{-1} provine de la ionii $\text{Yb}_{\text{La,Gd}}$, în timp ce semnalul cu intensitatea cea mai mare de la 10290 cm^{-1} provine de la ionii Yb_{Sc} , poziții preferențiale ale ionului de yterbiu în structura cristalului LGSB, fapt ce se regăsește în analiza chimică.

Deși concentrația de ioni de yterbiu ($4.7\text{ at. \%}$, $2.1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$) este mare pentru măsurători uzuale de spectroscopie, a fost determinată diagrama nivelurilor energetice pentru ionul de yterbiu aflat în cele două poziții ($\text{Yb}_{\text{La,Gd}}$, Y_{Sc}). Aceasta a fost realizată analizând spectrele de absorbție și emisie (Figura 2.16a și b) obținute la 10 K în lumina nepolarizată și e prezentată în Figura 2.17.

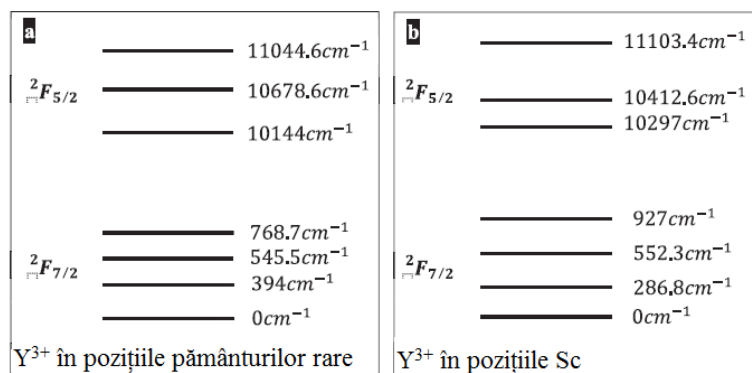


Figura 2.17. Diagrama nivelurilor energetice a ionilor de yterbiu în matricea LGSB (a) în pozițiile pământurilor rare (b) în pozițiile scandiului.

Pentru a verifica relevanța determinărilor realizate, am prezentat în Figura 2.18 baricentrii multipletului $^2F_{5/2}$ în comparație cu cei ai multipletului $^2F_{7/2}$, împreună cu reprezentarea baricentrilor din referință. Pentru ionii Yb_{Sc} , datele calculate și experimentale sunt în concordanță una cu cealaltă (valoarea calculată a baricentrului multipletului $^2F_{7/2}$ ne dă valoarea 441.5 cm^{-1} iar cea experimentală este la 443.5 cm^{-1}). Chiar dacă în cazul ionilor $Yb_{La,Gd}$ baricentrul multipletului $^2F_{7/2}$ se află la 427.1 cm^{-1} , în timp ce valoarea calculată este de 462.5 cm^{-1} , rezultatele sunt satisfăcătoare.

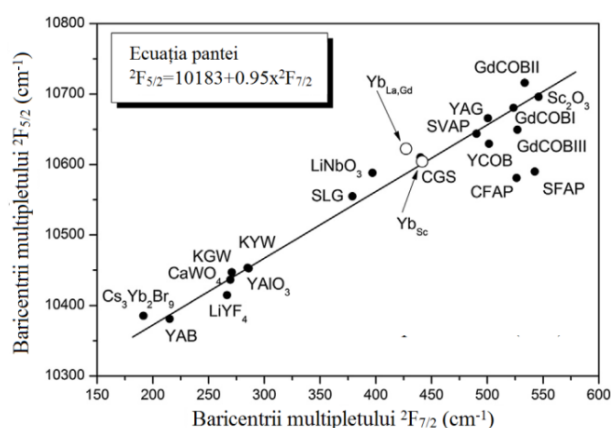


Figura 2.18. Fitarea baricentrilor multipletelor unor diferite materiale dopate cu ioni de Yb. Cercurile goale prezintă poziția celor două tipuri de ioni de iberbiu în structura LGSB.

Timpul de viață al fluorescenței ionilor de iberbiu în matricea LGSB a fost măsurat la temperatura camerei, pe pulbere obținută din cristal, pulbere diluată în proporție de 75 % cu bromură de potasiu, pentru evitarea fenomenului de reabsorbție. Cinetica luminescenței este prezentată în Figura 2.19.

Cinetica luminescenței este o curbă exponențială, iar valoarea timpului de viață este de $\tau = 1.04 \text{ ms}$.

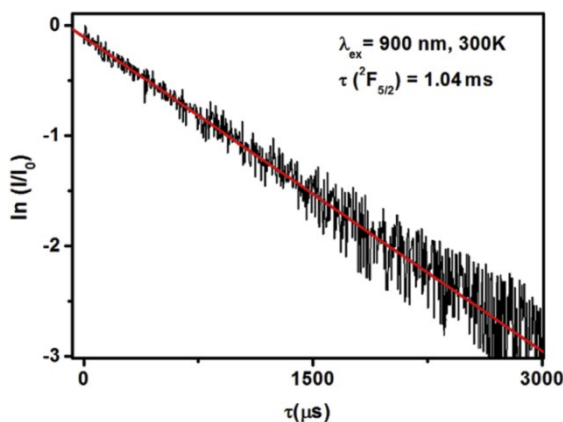


Figura 2.19. Cinetica ionilor de iberbiu în LGSB (12.9 at. %) realizată pe pulbere diluată în proporție de 75 % cu KBr.

În continuare, sunt determinate secțiunile eficace de absorbție și de emisie. Datele prezentate sunt obținute pe probe realizate din cristalul LGSB dopat cu 4.7 at. % Yb^{3+} (Figura 2.13a). Secțiunea eficace de absorbție (Figura 2.20a) a fost calculată cu ajutorul Ecuației (2.6):

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{N} = \frac{1}{Nl} OD(\lambda) \quad (2.6)$$

unde $k(\lambda)$ este coeficientul de absorbție în cm^{-1} , OD este densitatea optică, N este numărul de ioni de Yb pe cm^3 și l este grosimea probei în cm. Secțiunea eficace de emisie a fost calculată prin două metode diferite. Prima, din spectrul de absorbție prin metoda reciprocității iar a doua metodă, din spectrul de fluorescență prin metoda Fuchtbauer-Ladenburg, metodă ce dă rezultate bune atunci când nu apar fenomene de reabsorbție. Pentru a realiza spectrul pe întreg domeniul spectral, cele două metode au fost combinate iar rezultatul este prezentat în Figura 2.20 (a și b).

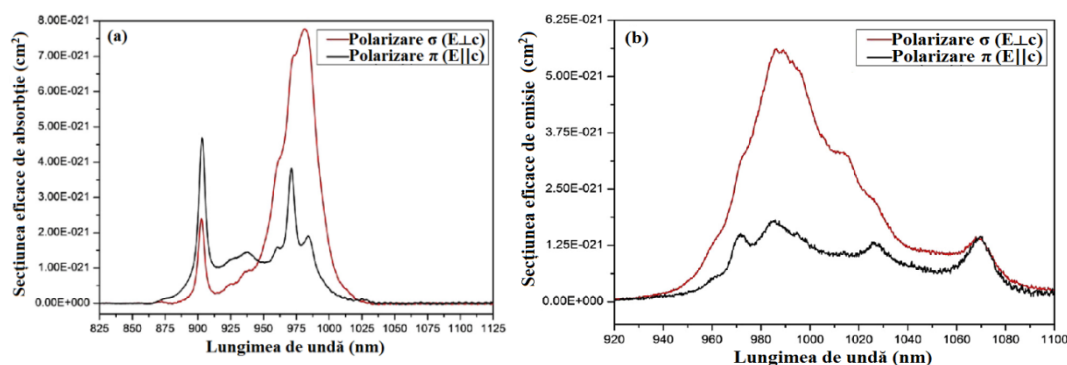


Figura 2.20. Secțiunile eficace pentru cele două stări de polarizare: (a) secțiunile eficace de absorbție și (b) secțiunile eficace de emisie.

Pentru polarizarea σ , valoarea maximă a secțiunii eficace de absorbție este de $7.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la 981.5 nm iar valoarea maximă a secțiunii eficace de emisie este de $3.3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la 1014 nm. Pentru polarizare π , valorile sunt $4.7 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la 903.2 nm și respectiv $1.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la 1070 nm. Merită menționat faptul că peste 1060 nm, valorile secțiunii eficace de emisie pentru cele două stări de polarizare sunt aproape identice. Acest lucru poate duce la comutarea stării de polarizare a fascicului laser emis în infraroșu, ducând astfel la o funcționare instabilă de autodublare de frecvență (doar o stare de polarizare se potrivește condiției de acord de fază pentru generarea armonicii a doua). Pe baza celor două secțiuni eficace, absorbție și emisie, folosind formula din (2.7) a fost calculată secțiunea eficace de câștig pentru ambele polarizări pentru diferite rapoarte ale inversiei de populație (β).

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{em}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (2.7)$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 2.21.

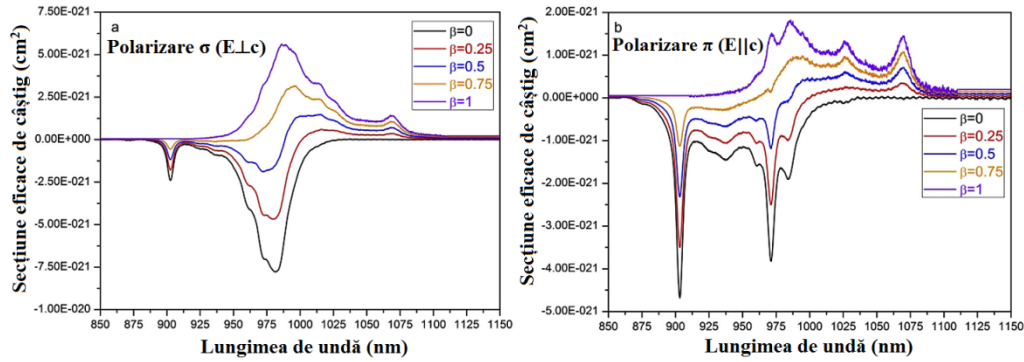


Figura 2.21. Secțiunea eficace de câștig a ionilor de Yb^{3+} în matrice de LGSB pentru diferite inversii de populații (β) în stările de polarizare: (a) σ și (b) π .

Chiar dacă nu aparțin aceluiași grup spațial, formele și valorile secțiunilor eficace de absorbție și emisie ale Yb:LGSB (grupul spațial R_{32}) și Yb:LSB (grupul spațial $C_{2/c}$) sunt foarte similare, dar în același timp foarte diferite de cele ale Yb:YAB (grupul spațial R_{32}).

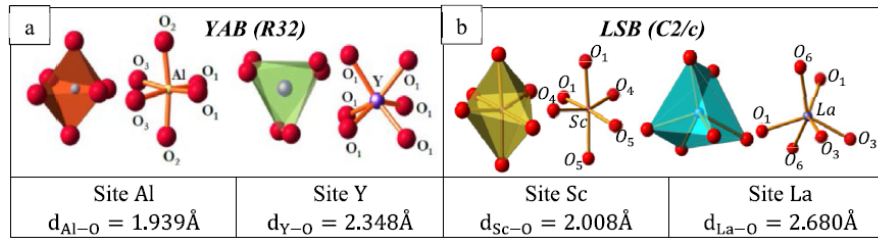


Figura 2.22. Coordinațiile poliedrale ale: (a) ionilor de aluminiu și ytriului în structură YAB, împreună cu distanțele Al-O și Y-O; (b) ionilor de scandiu și lantan în structura LSB, împreună cu distanțele Sc-O și La-O.

Acest lucru poate fi explicat prin vecinătatea locală a ionilor de Yb. În fapt, contrar diferențelor de simetrie locală între LSB și structura de tip huntit (YAB, LGSB) vecinătatea scandiului (respectiv lantanului) în LSB este similară aluminiului (respectiv ytriu) în YAB, după cum se poate vedea în Figura 2.22.

Încă din analiza chimică, s-a observat că majoritatea ionilor de yterbiu înlocuiau scandiul în matricea gazdă a LGSB, deci nu e surprinzător faptul că atât formele cât și valorile secțiunilor eficace de absorbție și emisie ale ionilor de Yb^{3+} sunt foarte asemănătoare atât în LSB cât și în matricea LGSB. Pentru aplicații de autodublare de frecvență (SFD), potențialul emisiei laser în infraroșu este un factor cheie. Din acest motiv, o sumară comparație între Yb:YAB (care-l

prezentau până de curând cel mai bun candidat SFD) și Yb:LGSB este rezentată în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. *Comparație între Yb:LGSB și Yb:YAB.*

	Yb:LGSB	Yb:YAB
Dopajul	4.7 at. % ($2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	5.6 at. % ($3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)
λ_{pomp} (nm)	981.5	975
σ_{abs} (10^{-21} cm^2) la λ_{pomp}	7.8 (E $\perp$ c)	34 (E $\perp$ c)
λ_{em} (nm)	1026	1040
σ_{em} (10^{-21} cm^2) la λ_{em}	2.3 (E $\perp$ c)	8 (E $\perp$ c)
τ_{rad} (ms)	1.04	0.68

Se poate observa că valorile secțiunilor eficace de absorbție și emisie ale Yb:LGSB sunt de 4 ori mai mici decât ale cristalului de Yb:YAB. Timpul de viață radiativ este de 1.5 ori mai mare în Yb:LGSB decât în Yb:YAB. Performanțele laser depind foarte mult de calitatea cristalului, de aceea Yb:LGSB poate avea un potențial la fel ca al Yb:YAB.

Experimentele laser au fost realizate pe cristalul de LGSB dopat cu 12.9 at. % Yb³⁺ (16.67 at. % Yb³⁺ în topitură), deci coeficientul de absorbție al Yb:LGSB ar trebui să fie similar cu cel al Yb:YAB. În primul experiment de emisie laser, pompajul a fost realizat în mod quasi continuu. După cum se observă în Figura 2.23a, când se folosește oglinda cu transmisia T=0.05 %, proba N₁ emite un puls laser cu o valoare a energiei (E_p) de 4.8 mJ pentru o energie de pompaj în pulsuri (E_{pomp}) de 15.2 mJ, ceea ce corespunde unei eficiențe de conversie totală (η_{oa}) de 0.31; panta eficienței (η_{sa}) fiind de 0.40. Eficiența de absorbție a fasciculului de pompaj (η_a) a fost de 0.61. Pentru aceeași putere de pompaj, folosindu-se în rezonator oglinzi de ieșire cu transmisia T=0.03 și respectiv T=0.1, panta eficienței a fost η_{sa} =0.33, respectiv η_{sa} =0.40. În cazul probei N₂, cele mai bune rezultate care s-au obținut cu oglinda de ieșire având transmisia T=0.03, sunt ilustrate în Figura 2.23b. Energia pulsului laser a atins valoarea E_p=3.9 mJ pentru o energie de pompaj E_{pomp}=12.1 mJ (deci o eficiență de conversie totală η_{oa} =0.38), atunci când panta eficienței a atins valoarea η_{sa} =0.44. Eficiența de absorbție a fasciculului de pompaj (η_a) a fost în acest caz 0.49. O cameră Spiricon (model SP620U, cu domeniul spectral cuprins între 190-1100 nm) a fost folosită pentru a înregistra distribuția de energie a fasciculului laser.

În general, fasciculul laser a fost simetric, după cum se observă în medalionul din Figura 2.23b, având o formă aproximativ gaussiană. Pentru

pompajul maxim, poziția picului s-a situat la 1069.6 nm pentru oglinda de ieșire cu transmisia $T=0.03$. Când pierderile în rezonator se schimbă prin folosirea unei oglinzi de ieșire cu $T=0.1$, picul este deplasat la 1068.6 nm. Performanțele cele mai bune s-au obținut pentru pompaj continuu, după cum se observă în Figura 2.24. Proba N_1 atinge o putere de ieșire de 0.55 W pentru o putere de pompaj absorbită de 3.5 W, deci cu o eficiență totală de absorbție $\eta_{oa}=0.16$; panta eficienței a fost $\eta_{sa}=0.27$.

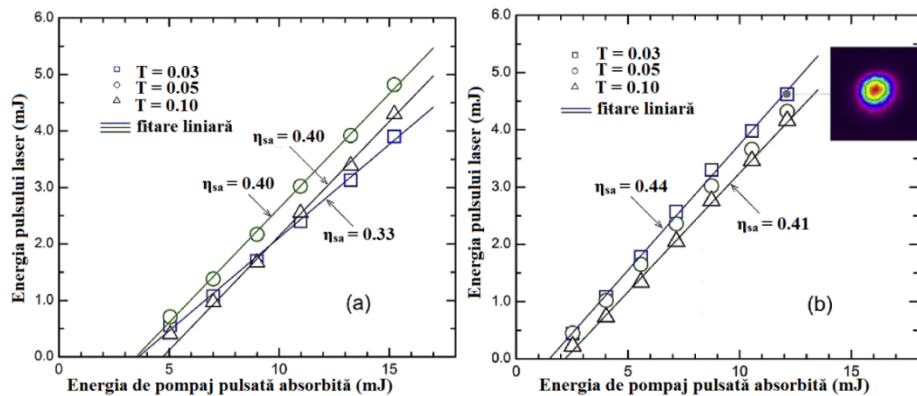


Figura 2.23. Energia pulsului laser în raport cu energia de pompaj pulsă absorbită pentru cristalul 12.9 at.% Yb:LGSB (a) Proba N_1 (b) proba N_2 . În interiorul graficului (b) este inserată distribuția de energie a fasciculului laser în punctul indicat pe grafic.

Pompajul nu a fost crescut peste acest nivel deoarece s-a observat o saturare a puterii absorbite, fapt datorat în mare parte efectelor termice induse în mediu. Pe de altă parte, în cazul probei N_2 , s-a obținut o putere de ieșire $P_{out}=0.94$ W pentru $P_{abs}=2.8$ W ($\eta_{oa}=0.37$), panta eficienței a fost $\eta_{sa}=0.44$, similară celei în cuasi continuu.

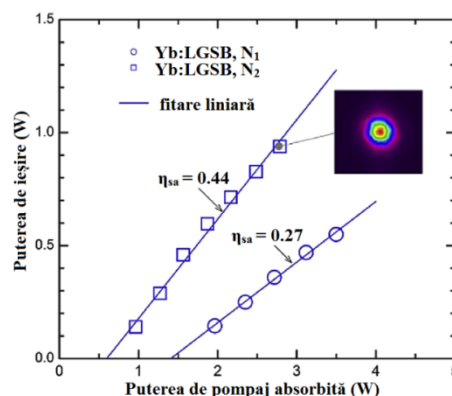


Figura 2.24. Puterea de ieșire în regim continuu în raport cu puterea de pompaj absorbită pentru cristalul 12.9 at. % Yb:LGSB. În medalion este inserată imaginea distribuției de energie a fasciculului laser la puterea de ieșire maximă pentru proba N_2 .

Pierderile mai mici și efectele termice scăzute sunt probabil responsabile pentru performanțele mai bune ale probei N_2 în comparație cu proba N_1 . Aceste rezultate sunt comparabile cu cele obținute pe cristale de Yb:YAB, în montaje similare ($\eta_{sa}=0.45$ și eficiență optică de 35.7 %).

3. Obținerea policristalelor oxidice (ceramici) folosind metoda sintezei în stare solidă

3.1. Oxidul de scandiu dopat cu Sm^{3+} ($Sm^{3+}:Sc_2O_3$)

3.1.1. Metode de obținere și caracterizare a $Sm^{3+}:Sc_2O_3$

În ultimii ani, au fost intensificate cercetările privind realizarea de medii active laser alternative (ceramici policristaline transparente), capabile să substituie materialele monocristaline sau chiar să extindă posibilitățile oferite de acestea. Materialele laser vizate sunt în special oxizi simpli sau complecși, cu simetrie cubică, dopați cu ioni activi laser din grupa ionilor de pământuri rare (RE^{3+}). Acești compuși trebuie să aibă în compoziție cationi cu rază ionică mare ce pot fi substituiți de ionii trivalenți RE^{3+} . Dintre oxizii simpli se detașează în sfera de interes sesquioxizii R_2O_3 ($R = Y, Lu$ sau Sc).

În cadrul acestui subcapitol, au fost realizate și caracterizate ceramici translucide de oxid de scandiu dopat cu ioni Sm^{3+} . Ceramicile policristaline Sc_2O_3 dopate cu 1 at.% Sm^{3+} au fost obținute folosind metoda sintezei în fază solidă, utilizând pulberi de puritate mare (99.99%), cu dimensiunea particulelor de 20-50 nm. Pulberile au fost cântărite în raport stoichiometric apoi amestecate în alcool etilic absolut cu ajutorul unui agitator magnetic, timp de 24 de ore. Uscarea pulberilor astfel omogenizate s-a realizat cu ajutorul unei instalații de uscare tip Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Italia) instalație cuplată în serie cu un uscător. Această configurație a permis uscarea pulberilor în atmosferă inertă (N_2) la o temperatură de 70°C. Pulberile obținute au fost compactizate cu ajutorul unei matrițe cu diametrul de 1.27 cm, la o presiune de 10 MPa, obținându-se pastile cu o grosime de aproximativ 0.2-0.3 cm. Acestea au fost sigilate în pungi din plastic și presate izostatic folosindu-se o presă de presiune înaltă tip ISOLAB FPG 7680 (Stansted Fluid Power Ltd, Marea Britanie). Presiunea folosită în această a doua etapă a compactizării pulberilor a fost de 240 MPa. Probele astfel obținute au fost sinterizate într-un cuptor de tip Nabertherm LHT 02/18, timp de 6 ore la o temperatură de 1600°C, obținându-se astfel ceramici translucide.

Analiza cu raze X a materiei sinterizate și a ceramicilor policristaline a fost realizată cu ajutorul unui difractometru tip Siemens D5000 cu anod de Co, cu radiația $K\alpha$ ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$).

Spectrele de absorbție ale $\text{Sm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ la 300 K și 10 K au fost înregistrate în domeniul 400-1600 nm. Spectrele de emisie și timpii de viață au fost măsurați la temperatura camerei cu un spectro-fluormetru FluoroMax 4 (HORIBA Jobine Yvone). Spectrele de emisie la temperaturi joase au fost obținute prin excitare cu o lampă cu Xenon (Bausch-Lomb) folosind filtre adecvate. Montajele optice și sistemul de detecție pentru măsurarea spectrelor de absorbție au fost formate din lampă cu tungsten-halogen ca sursă de pompaj, monocromatorul Jarell-Ash, fotomultiplicatori S20 și S1, fotodioda cu Ge și un amplificator Lock-in Sr830, legat în serie cu un calculator. Pentru obținerea temperaturilor joase (10 K) a fost folosit un sistem de răcire cu circuit închis de He, model ARS-2HW.

3.1.2. Rezultate și discuții

Au fost preparate și obținute mai multe probe ceramice policristaline Sc_2O_3 dopate cu 1 at. % ioni Sm^{3+} , cu un diametru de 10 mm și o grosime de aproximativ 1.5 mm. Acestea au fost investigate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM), folosind un aparat de tip Inspect S50 (FEI), iar imaginea realizată pe suprafața probei ceramice ne arată cât de mari sunt granulele de micro monocristale din componența ceramicii obținute. Acestea au dimensiuni cuprinse între 5 și 10 μm (Figura 3.1a și b).

În vederea analizelor de difracție de raze X și investigațiilor spectroscopice au fost pregătite (prin polisare și lustruire la calitate laser) probe ceramice $\text{Sm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ cu grosimi de 150 μm . Spectrul de difracție de raze X a confirmat structura cubică (de tip C, $\text{Ia}\bar{3}$) și nu s-au observat faze parazite (Figura 3.2).

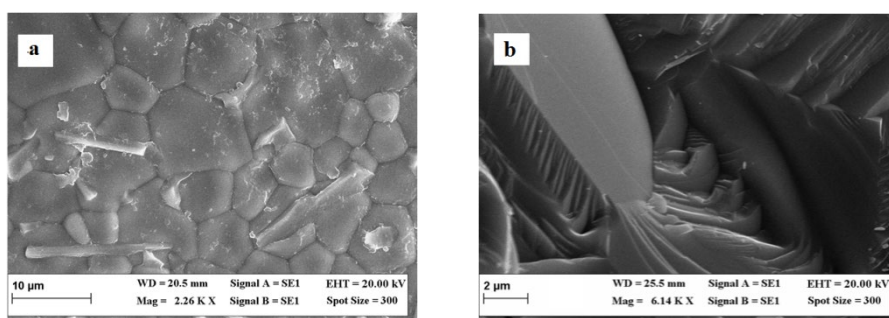


Figura 3.1. Imagini SEM pe proba ceramica de Sc_2O_3 – 1 at% Sm cu dimensiuni ale granulelor 5 - 10 μm a) pe suprafață și b) pe spărtură.

Spectrele de absorbție măsurate în domeniul UV-IR pentru ceramicile de 1 at.% $\text{Sm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$, la temperatura camerei, sunt prezentate în Figura 3.3. Spectrul de absorbție la 300 K în domeniul IR, între 6000 – 11000 cm^{-1} (Figura 3.3a) corespunde tranzițiilor de dipol electric, asociate ionului Sm^{3+} în poziții C_2 , de pe

nivelul fundamental ${}^6H_{5/2}$ pe nivelurile excitate 6H_J și 6F_J , despicate în $(2J+1)/2$ subniveluri Stark. Tranzițiile în IR ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$, 6F_J sunt spin-admise, fiind cele mai intense linii de absorbție ale ionului Sm^{3+} .

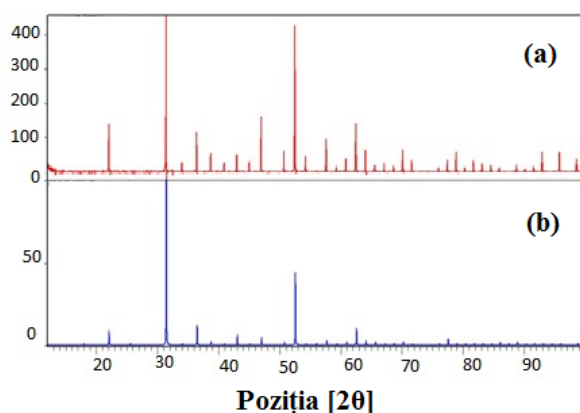


Figura 3.2. Spectrul de raze X(a) realizat pe probă de 1 at. % Sm:Sc₂O₃ (b) referința 96-432-6668.

În domeniul vizibil (Figura 3.3b), se află un număr mare de niveluri apropiate, corespunzătoare numeroaselor tranziții de spin interzise ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4G_{7/2}$ etc, iar peste $\sim 22000 \text{ cm}^{-1}$, datorită suprapunerii lor, multe niveluri sunt dificil de indentificat. În domeniul UV –VIS, cele mai intense linii sunt atribuite tranzițiilor de spin admise ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$, cu un vârf de absorbție la $\sim 405 \text{ nm}$, tranziție favorabilă pompajului cu diode laser cu emisie la 405 nm .

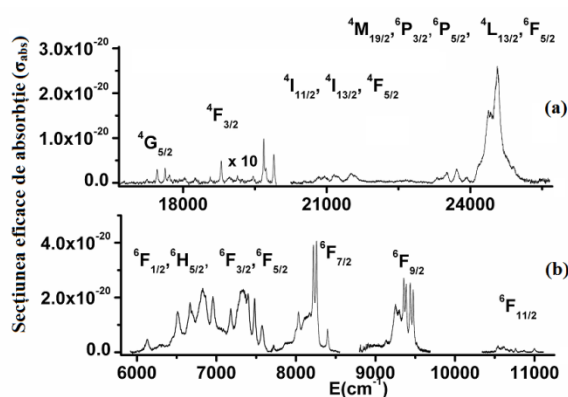


Figura 3.3. Spectrele de absorbție ale ionului de Sm^{3+} în Sc₂O₃ a) UV-IR și b) vizibil.

Au fost măsurate spectrele de emisie ale ionului Sm^{3+} dopat în Sc₂O₃ la 300 K și 10 K, cu pompaj la 405 nm . Spectrul de emisie la temperatura camerei este prezentat în Figura 3.4. Se observă că liniile de emisie sunt provenite de pe nivelul emițător ${}^4G_{5/2}$ pe nivelurile inferioare iar cele mai intense corespund tranzițiilor

$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (la ~ 573 nm - galben), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (la ~ 612 nm portocaliu – cea mai intensă), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (la ~ 660 nm – roșu), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (la ~ 730 nm). Liniile de emisie cele mai intense provin atât de la primul subnivel Stark al nivelului $^4G_{5/2}$ cât și de la cel de-al doilea subnivel Stark, situat cu ~ 175 cm^{-1} mai sus. Spectrele de emisie sunt similare celor raportate pentru Sm^{3+} în Y_2O_3 .

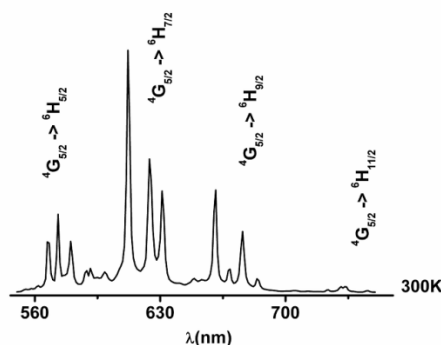


Figura 3.4. Spectrul de emisie al ionului de Sm^{3+} excitat la 405 nm, realizat la 300 K.

La temperaturi joase (10 K), în spectrul de emisie corespunzător tranziției $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ se observă structura Stark a multipletului $^6H_{7/2}$ din IR, prezentată în Figura 3.5; putem menționa faptul că acestea sunt similare (ca și intensități relative) celor ale Sm^{3+} în Y_2O_3 la 77 K.

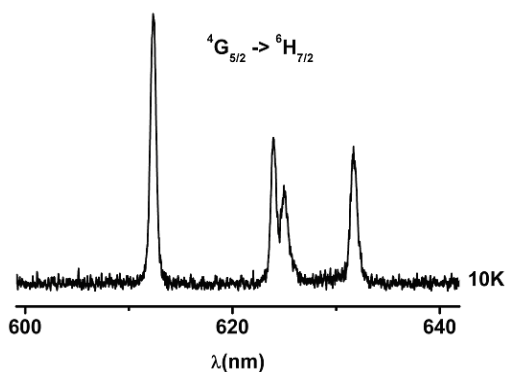


Figura 3.5. Spectrul de emisie realizat la 10 K al ionului de Sm^{3+} corespunzător tranziției $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$.

Spectrele de absorbție ale Sm^{3+} (1 at. %) în Sc_2O_3 la temperatura camerei au fost analizate în baza teoriei Judd-Ofelt cu ajutorul căreia se pot determina parametrii de intensitate Ω_t ($t=2, 4, 6$). Valorile lungimilor de undă, indicii de refracție, coeficienții de absorbție integrați și tăriile liniilor măsurate pentru 8 tranziții ale ionului Sm^{3+} în Sc_2O_3 ceramic sunt prezentate în Tabelul 3.1. Valorile

calculate ale parametrilor Judd - Ofelt sunt $\Omega_2 = 5.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 4.77 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ și $\Omega_6 = 4.19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, cu o eroare pătratică medie de $0.201 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Tabelul 3.1. Tăria liniilor de absorbție măsurate la 300 K și calculate ale ionului Sm^{3+} în ceramica policristalină de Sc_2O_3 .

Tranzițiile din ${}^6\text{H}_{5/2}$	$\bar{\lambda}$ (nm)	n	$S_{\text{măs}}$ (10^{-20} cm^2)	S_{calc} (10^{-20} cm^2)
${}^6\text{F}_{1/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$	1433.95	1.957	10.08	4.063
${}^6\text{F}_{7/2}$	1244.26	1.966	5.503	2.496
${}^6\text{F}_{9/2}$	1075.47	1.967	4.694	1.5308
${}^6\text{F}_{11/2}$	936.67	1.968	0.29	0.218
${}^4\text{G}_{5/2}$	568.44	1.977	0.022	0.004
${}^4\text{F}_{3/2}$	533.44	1.979	0.02145	0.001
${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{M}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$	474.43	1.983	0.509	0.313
${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$	410.13	1.990	3.195	0.86

Cu ajutorul parametrilor JO s-au determinat mărimi de interes spectroscopic și laser: probabilitățile de emisie spontană pentru tranziții de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$), timpii de viață radiativi (τ_r), rapoartele de ramificare ale fluorescenței ($\beta_{JJ'}$) și sunt prezentate în Tabelul 3.3. Probabilitățile de emisie spontană de pe nivelul metastabil ${}^4\text{G}_{5/2}$ pe multipleteții inferiori ${}^6\text{F}_J$ și ${}^6\text{H}_J$ au fost calculate în acord cu relația (3.1):

$$A_{JJ'}^{ed} = \frac{64 \pi^4 e^3}{3 h (2J+1) \bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L) J \| U^t \| (S', L') J' \rangle|^2 \quad (3.1)$$

și sunt date de asemenea în Tabelul 3.2. Timpul de viață τ_{rad} pentru nivelul ${}^4\text{G}_{5/2}$ a fost calculat din totalul ratelor tranzițiilor radiative cu relația $\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}$

iar valoarea obținută este de $\tau_{rad} = 1.6 \text{ ms}$. Timpul de viață măsurat al nivelului ${}^4\text{G}_{5/2}$ pentru 1 at. % Sm dopat în Sc_2O_3 este $\tau_{măs} = 1.3 \text{ ms}$. Aceste valori sunt comparabile cu timpul de viață raportat pentru (1 at. %) Sm: Y_2O_3 , de aproximativ 1 ms la 300 K. Intensitățile relative ale emisiilor estimate din spectrul de emisie măsurat la 300 K, pentru tranzițiile ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, sunt de aproximativ 14.9 %, 67 % și 22 %.

Din spectrele de emisie individuale au fost estimate secțiunile eficace de emisie σ_{em} (3.4) folosind metoda Füchtbauer–Ladenburg:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^5 \beta I(\lambda)}{8 \pi c n^2 \tau_{rad} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (3.2)$$

unde $I(\lambda)$ reprezintă valorile experimentale ale intensității emisiilor funcție de lungimea de undă λ , c este viteza luminii, n este indicele de refracție, β este

factorul de ramificare al tranziției considerate și τ_{rad} este timpul de viață radiativ al nivelului fluorescent. Valorile lui β și τ_{rad} sunt cele estimate cu ajutorul metodei Judd – Ofelt.

Tabelul 3.2. Ratele tranzițiilor radiative ale emisiei calculate ($A_{JJ'}$), factorul de ramificare ($\beta_{JJ'}$) și timpul de viață radiativ pentru principalele emisii ale Sm^{3+} în ceramici policristaline de Sc_2O_3 realizate la 300 K.

Tranziții de la $^4G_{5/2} \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	n	S_{calc} ($10^{-20}cm^2$)	$A_{JJ'}$ (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$	τ_r (ms)
$^6F_{11/2}$	1473.6	1.965	0.002	0.81	0.001	
$^6F_{9/2}$	1226.9	1.966	0.01	4.92	0.008	
$^6F_{7/2}$	1075.7	1.967	0.008	6.1	0.009	
$^6F_{5/2}$	986.5	1.9681	0.03	36.6	0.059	
$^6F_{3/2}$	933.5	1.9686	0.006	0.69	0.001	
$^6H_{15/2}$	905.7	1.9689	0.001	1.38	0.002	
$^6F_{1/2}$	878.1	1.969	0.005	7.58	0.012	
$^6H_{13/2}$	813	1.97	0.0002	15.6	0.025	
$^6H_{11/2}$	730.46	1.971	0.004	63.2	0.1	
$^6H_{9/2}$	665.46	1.973	0.09	159.4	0.26	
$^6H_{7/2}$	608.42	1.975	0.039	294.6	0.48	
$^6H_{5/2}$	557.1	1.976	0.003	19.16	0.03	1.63

Folosind ecuația Fuchtbauer-Ladenburg (F-L), maximele secțiunilor eficace de emisie ale Sm^{3+} corespunzătoare tranzițiilor $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ și $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ au fost estimate ca fiind $\sigma_{em}=3.83 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la $\lambda=612 \text{ nm}$ ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$), urmată $\sigma_{em}= 2.59 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la $\lambda=661 \text{ nm}$ ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$) și $\sigma_{em}=2.59 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la $\lambda=573 \text{ nm}$ ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$). Secțiunile eficace de emisie relativ mari recomandă sistemul ceramic $Sc_2O_3: Sm^{3+}$ ca posibil material laser cu emisie în roșu- portocaliu.

3.2. Oxidul de lutețiu dopat cu Sm^{3+} ($Sm^{3+}: Lu_2O_3$)

3.2.1. Metode de obținere și caracterizare a $Sm^{3+}: Lu_2O_3$

Cum am menționat și în prima parte a acestui capitol, sesquioxizii cubici (Re_2O_3 , cu $R=Sc, Lu, Y$) pot fi o nouă categorie de medii active laser cu solid, datorită posibilității obținerii acestora prin tehnica ceramicilor, tehnică ce permite

încorporarea materialului dopant în orice concentrație dorim și având o distribuție uniformă a acestuia în tot volumul materialului gazdă.

În partea a doua a acestui subcapitol, sunt prezentate modul de obținere al ceramicilor translucide de oxid de lutețiu dopate cu ioni trivalenți de samariu și investigații privind proprietățile spectroscopice ale acestui ion, în vederea evaluării ceramicii $\text{Sm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ca fosfor luminescent sau mediu activ laser.

Ceramicile policristaline au fost fabricate prin metoda sintezei în faza solidă, folosind pulberi nanocristaline de Lu_2O_3 și Sm_2O_3 , cu puritate mare (99.99 %). Pulberile au fost amestecate în alcool etilic absolut cu ajutorul unui agitator magnetic timp de 48 de ore. În continuare, pulberile au fost uscate folosind instalația de uscare prin pulverizare tip Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Italia) instalație cuplată în serie cu un uscător. Configurația aceasta a permis uscarea pulberilor în atmosferă inertă (N_2) la o temperatură de 70°C . Pulberile obținute au fost compactizate cu ajutorul unei matrițe cu diametrul de 12.7 mm, la o presiune de 10 MPa, obținându-se pastile cu o grosime de aproximativ 2.5 mm. Acestea au fost sigilate în pungi din plastic și presate izostatic cu ajutorul preseii de presiune înaltă tip ISOLAB FPG 7680 (Stansted Fluid Power Ltd, Marea Britanie). Presiunea folosită în această a doua etapă a compactizării pulberilor a fost de 240 MPa. Probele astfel obținute au fost sintetizate într-un cuptor de tip Nabertherm LHT 02/18, timp de 6 ore la o temperatură de 1550°C , obținându-se ceramici translucide.

Structura și morfologia ceramicilor policristaline obținute a fost studiată cu ajutorul unui difractometru tip X'PERT-PANalytical și a microscopiei electronice de baleiaj (SEM), folosind un aparat de tip Inspect S50, FEI.

Spectrele de absorbție de înaltă rezoluție au fost realizate la diferite temperaturi (în special 10 și 300 K) în domeniul 400-1600 nm, cu un montaj format dintr-un monocromator Jarell-Ash, fotomultiplicatori S20 și S1, lampă tungsten-halogen, fotodiode cu germaniu și un amplificator lock-in SR830, legat cu un calculator. Pentru spectrele de emisie, luminescența a fost excitată cu o lampă cu xenon, folosind sistemul de detecție menționat mai sus. Pentru măsurători la temperaturi joase, a fost folosit un sistem de răcire în buclă închisă tip ARS-2HW. Măsurători de emisie și excitație au fost făcute de asemenea la temperatura camerei folosind un spectrofluorimetru (Horiba-Jobin Yvon).

3.2.2. Rezultate si discuții

Au fost preparate și obținute probe ceramice (0.1, 1, 3, 5 at.%) $\text{Sm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ prin metoda reacției în fază solidă. În Figura 3.6, este prezentată o ceramică policristalină translucidă Lu_2O_3 dopată cu 1 at.% Sm.

Măsurătorile de difracție de raze X s-au făcut cu scopul de a urmări evoluția constantei de rețea în funcție de concentrația dopantului, pe probele ceramice translucide. Difractogramele au înregistrat maxime care corespund forme cubice a Lu_2O_3 ce aparține grupului spațial $Ia\bar{3}$, fără existența fazelor parazite.

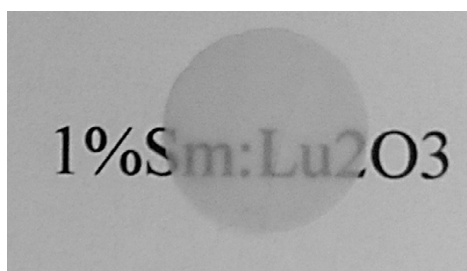


Figura 3.6. Fotografia probei ceramice de (1 at. %) $\text{Sm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$.

Rezultatele obținute pe probele de ceramice $\text{Sm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ confirmă structura de tip bixbyite a materialului ce aparține grupului spațial $Ia\bar{3}$, fără existența fazelor parazite. Din spectre, se observă că liniile de difracție se deplasează la valori mai mici ale unghiurilor 2θ ceea ce înseamnă că valoarea constantei de rețea a crescut odată cu creșterea concentrației de Sm. Din spectrele de raze X, s-a măsurat constanta de rețea pentru proba ceramica $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ (1 at.%) ca fiind $a = 10.435$ Å. În Figura 3.7, sunt prezentate spectre de difracție de raze X pe pulberi de Lu_2O_3 dopat cu 1, respectiv 3% Sm.

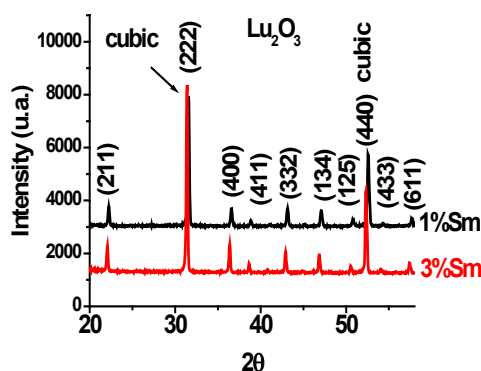


Figura 3.7. Difracție de raze X la 300 K pe pulberi de ceramici transparente de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ (1 %, 3 % at.).

Din rezultatele obținute prin microscopie electronică (Figura 3.8a și b), s-a observat că granulele ceramice sunt bine definite și răspândite uniform, cu dimensiuni cuprinse între 1 și 5 micrometri. Se mai poate observa existența unor pori cu dimensiuni de 0.5- 1 μm , ce pot duce la împrăștierea luminii și deci, reducerea transmisiei optice a acestor materiale.

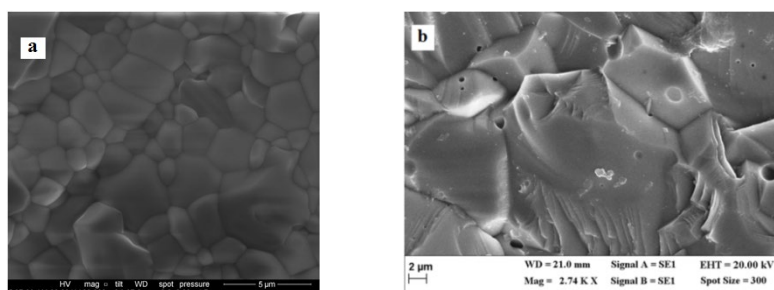


Figura 3.8. Imagini SEM realizate pe (a) suprafața probei ceramice și (b) pe spărtură.

Spectrele optice ale ionului de Sm^{3+} în ultraviolet, vizibil și infraroșu apropiat sunt complexe datorită multipleturilor numeroși și foarte apropiați din configurația $4f^5$. Spectrele de absorbție ale $\text{Sm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ sunt dominate de tranzițiile de dipol electric ale centrilor C_2 , datorită simetriilor joase și numărului lor mai mare ($3/4$ din numărul total); în simetriile locale C_2 (sau C_{3i}) multipletele $^{2S+1}L_J$ sunt despicate în $J+1/2$ subniveleuri Stark. Au fost măsurate spectre de absorbție în vizibil și infraroșu la 10 K și 300 K, pornind de la 6000 cm^{-1} până la 29000 cm^{-1} (Figura 3.9).

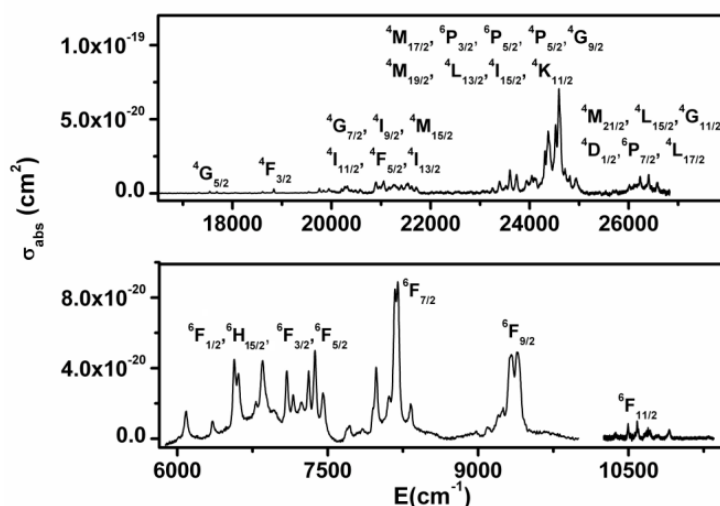


Figura 3.9. Spectrele de absorbție ale probei ceramice de (1 at. %) $\text{Sm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ la 300 K $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}$.

Spectrele de absorbție ale probei ceramice (1 at. %) $\text{Sm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ prezintă două regiuni principale, infraroșu apropiat până la $\sim 10900\text{ cm}^{-1}$ și ultraviolet-vizibil

începând cu poziția multipletului $^4G_{5/2}$ situat la aproximativ 17000 cm^{-1} . Identificarea multipletelor excitați s-a obținut din liniile de absorbție obținute la 10 K (Figura 3.10), ce corespund tranzițiilor $^6H_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^6F_{1/2-11/2}$.

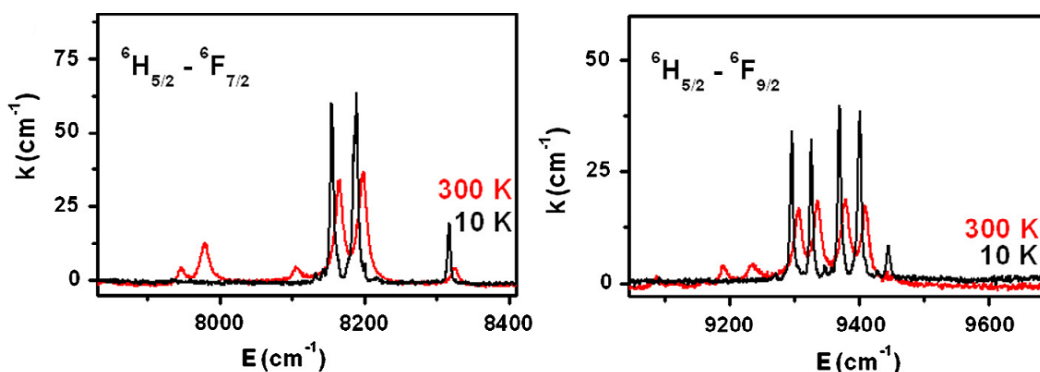


Figura 3.10. Spectrul de absorbție la 10 K și 300 K pentru Sm (1at.%) ceramic.

Grupul nivelurilor energetice superioare din vizibil, separate de o diferență energetică de aproximativ 6000 cm^{-1} față de cele din infraroșu, prezintă doi multipleți izolați $^4G_{5/2}$ și $^4F_{3/2}$, dar apoi, începând cu valori ale energiei de aproximativ 20000 cm^{-1} , se observă un număr mare de multipleți apropiați, cu o suprapunere a componentelor Stark și valori mici ale intensităților absorbției, fapt ce duce la o atribuire dificilă a acestora (Tabelul 3.4). În domeniul ultraviolet, cele mai intense linii sunt atribuite tranzițiilor permise de spin $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$, $^6P_{3/2}$ ce sunt situate la un maxim de 406.6 nm și au o secțiune eficace de absorbție calculată ca fiind $\sigma_{\text{abs}} = 7.06 \times 10^{-20}\text{ cm}^{-1}$ la 300 K. Acest lucru face posibil pompajul optic cu diode laser cu emisie la 405 nm .

Spectrele de emisie în vizibil ale $\text{Sm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, obținute în urma excitării cu lampa Xe, au fost înregistrate la 10 K și 300 K. Liniile de emisie cele mai intense sunt atribuite tranzițiilor provenite de pe nivelul emițător $^4G_{5/2}$ către nivelurile inferioare din IR și anume: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ($\sim 570\text{ nm}$ - galben), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ($\sim 609\text{ nm}$ portocaliu – cea mai intensă), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\sim 657\text{ nm}$ – roșu), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ($\sim 725\text{ nm}$ - IR). Spectrele de emisie la 10 K și 300 K obținute pe proba de 1 at % Sm: Lu_2O_3 sunt ilustrate în Figura 3.11.

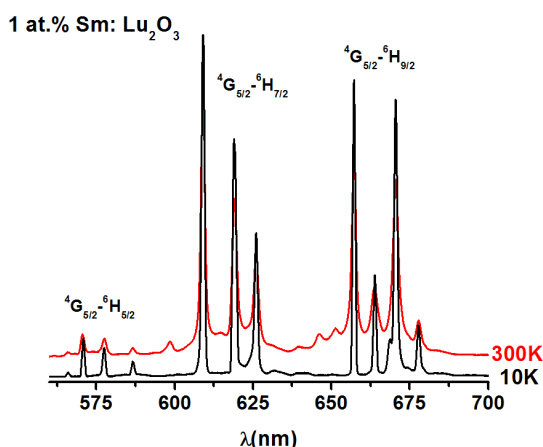


Figura 3.11. Spectre de emisie la 10 K si 300 K în $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}$ (1at.%) ceramic

Concluzii generale și perspective

În cadrul acestei teze, activitățile principale s-au axat pe obținerea de noi materiale oxidice monocristaline și policristaline de interes pentru laserii cu solid cu emisie în domeniul vizibil.

În prima parte a tezei, cercetările au vizat obținerea și caracterizarea monocristalelor $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x+y+z=4$) - LGSB pure și dopate cu ioni Yb^{3+} . Aceste monocristale au fost crescute pentru prima dată prin metoda Czochralski din topituri necongruente.

Referitor la monocristalele LGSB pure, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru creșterea în lungul axei c pornindu-se de la o compoziție a topiturii $\text{La}_{0.678}\text{Gd}_{0.572}\text{Sc}_{2.75}(\text{BO}_3)_4$. Vitezele de tragere și rotație a monocristalului au fost optimizate ca fiind 2 mm/oră și respectiv 8-10 rotații pe minut, iar compoziția chimică a monocristalului crescut a fost determinată ca fiind $\text{La}_{0.64}\text{Gd}_{0.41}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$. Domeniul de transmisie și indicii de refracție au fost măsurați, iar proprietățile de generare a armonicii a II-a (SHG) și a sumei de frecvență (SFG) ($\omega + 2\omega$) au fost determinate. Proprietățile optice neliniare ale cristalului LGSB obținut (crescut prin metoda Czochralski) au fost comparate cu cele ale monocristalului LGSB crescut din flux și cu cele ale cristalului YAB. Caracteristicile sale, împreună cu oportunitatea de a obține monocristale de dimensiuni mari folosindu-se metoda Czochralski, îl fac un foarte bun candidat pentru aplicații neliniare, în special pentru fascicule laser de mare putere în vizibil și UV.

În ceea ce privește monocristalele LGSB dopate cu ioni Yb^{3+} , folosind metoda Czochralski s-a reușit creșterea din topituri necongruente a două monocristale LGSB dopate cu 4.7 at.% (7.7 at. % în topitură) și respectiv 12.9 at. % Yb^{3+} (16.67 at. % Yb^{3+} în topitură). Compozițiile chimice ale monocristalelor obținute au fost

determinate ca fiind $\text{La}_{0.663}\text{Gd}_{0.352}\text{Yb}_{0.047}\text{Sc}_{2.938}(\text{BO}_3)_4$ și respectiv $\text{La}_{0.681}\text{Gd}_{0.308}\text{Yb}_{0.129}\text{Sc}_{2.882}(\text{BO}_3)_4$. Studiile spectroscopice la temperaturi joase au demonstrat inserția ionilor activi de yterbiu în două poziții, una majoritară în pozițiile scandiului, și una minoritară în pozițiile lantanidelor (lantan și gadoliniu). Deși proprietățile spectroscopice ale Yb:YAB ca mediu activ laser cu emisie în infraroșu apropiat sunt sensibil mai bune decât cele obținute pe Yb:LGSB, totuși performanțele obținute sunt bune și promițătoare. Performanțele laser în infraroșu apropiat obținute pe monocristalul Yb:LGSB cu compoziția $\text{La}_{0.681}\text{Gd}_{0.308}\text{Yb}_{0.129}\text{Sc}_{2.882}(\text{BO}_3)_4$ sunt cele mai bune obținute până în acest moment și confirmă calitățile foarte bune ale acestui monocristal. Pentru o putere de pompaj absorbită de 2.8 W, s-a obținut o putere de ieșire de 0.94 W la 1070 nm cu o pantă a eficienței de 44 %. Aceste rezultate sunt foarte apropiate de cele obținute pe monocristale Yb:YAB în montaje similare.

În partea a doua a tezei s-a urmărit obținerea și investigarea ceramicilor Sc_2O_3 și Lu_2O_3 dopate cu ioni Sm^{3+} . Probele ceramice au fost obținute prin metoda sintezei în stare solidă. Acestea au fost caracterizate structural și morfologic. Rezultatele obținute prin difracție de raze X au confirmat structura cubică a ceramicilor obținute, iar dimensiunea granulelor ceramice a fost determinată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj. Au fost investigate proprietățile spectroscopice ale $\text{Sm}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ și $\text{Sm}:\text{Lu}_2\text{O}_3$, iar pe baza spectrelor de absorbție și emisie au fost stabilite scheme parțiale ale nivelurilor de energie a ionului Sm^{3+} în cele două tipuri de ceramici. Cea mai intensă linie de emisie a ionului $\text{Sm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ este în domeniul portocaliu la $\lambda=612$ nm corespunzătoare tranziției $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$. S-au calculat secțiunile eficace de absorbție la $\lambda=407$ nm cu $\sigma_{\text{abs}}=2.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ precum și cea de emisie pentru $\lambda=612$ nm cu $\sigma_{\text{em}}=3.83 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$. Cea mai intensă linie de emisie a ionului Sm^{3+} în Lu_2O_3 este în domeniul portocaliu la $\lambda=608.5$ nm, corespunzătoare tranziției $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$. S-a calculat secțiunea eficace de absorbție la $\lambda=406.6$ nm iar valoarea obținută a fost $\sigma_{\text{abs}}=7.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ceea ce favorizează pompajul optic cu diode laser ce emit în jurul valorii de 405 nm. Toate aceste rezultate sugerează că sistemele ceramice policristaline $\text{Sm}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ și $\text{Sm}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ pot fi materiale laser în domeniul vizibil sau fosfori.

Investigațiile asupra monocristalelor $\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x+y+z=4$) - LGSB pure și dopate cu ioni Yb^{3+} vor fi continuate în două direcții principale:

(i) realizarea de surse laser în domeniul vizibil bazate pe procese de generare a armonicii a doua în monocristale de tip LGSB,

(ii) realizarea de surse laser în domeniul vizibil bazate pe procese de autodublare de frecvență în monocristalele de tip Yb:LGSB.

În cazul ceramicilor Sc_2O_3 și Lu_2O_3 dopate cu ioni Sm^{3+} , cercetările viitoare vor viza în primul rând îmbunătățirea transparenței ceramicilor obținute prin metoda reacției în stare solidă, urmată de realizarea de teste laser pentru obținerea de emisie în domeniul vizibil.

Bibliografie

4. F. Khaled, P. Loiseau, F. Voicu, A. Achim, S. Hau, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, G. Aka, “*Spectroscopic properties and laser performances of Yb:LGSB nonlinear optical crystal*”, J. Alloys & Comp. **688** (Part A), 510-517 (2016).
3. L. Gheorghe, F. Khaled, A. Achim, F. Voicu, P. Loiseau, and G. Aka, “*Czochralski Growth and Characterization of Incongruent Melting $La_xGd_ySc_z(BO_3)_4$ ($x + y + z = 4$) Nonlinear Optical Crystal*”, Cryst. Growth Des. **16** (6), 3473-3479 (2016).
2. C. Gheorghe, A. Lupei, F. M. Voicu, and C. Tiseanu, “*Emission properties and site occupation of Sm^{3+} ion doped Lu_2O_3 translucent ceramics*”, J. Alloys and Comp. **588**, 388-393 (2014).
1. C. Gheorghe, A. Lupei, F. Voicu, M. Enculescu, “ *Sm^{3+} - doped Sc_2O_3 polycrystalline ceramics: spectroscopic investigation*”, J. Alloys & Comp. **535**, 78-82 (2012).