

UNIVERSITATEA BUCURESTI

**EFECTE DE COMPOZITIE SI STRUCTURA IN
EMISIA IONILOR DE PAMANTURI RARE IN
CRISTALE SI CERAMICI**

- TEZA DE DOCTORAT -

Conducator Stiintific:
Dr. Georgescu Vasile Serban

Doctorand:
Gheorghe Cristina Petruta

BUCURESTI
2008

CUPRINS

Introducere.....	3
Capitolul 1. Aspecte teoretice privind spectroscopia ionilor de pamanturi rare in medii transparente.....	7
1.1. Ionii de pamanturi rare.....	7
1.2. Ionii de pamanturi rare in cristal.....	11
1.2.1. Interactii statice.....	11
1.2.2. Interactii electron fonon.....	14
1.2.3. Interactii cu campul electromangenic. Probabilitati de tranzitie. Teoria Judd - Ofelt.....	16
1.2.4. Procese de transfer de energie.....	19
1.3. Implicatii asupra emisiei laser: criterii de selectie pentru materiale laser.....	21
Referinte.....	23
Capitolul 2. Materiale active laser selectionate.....	25
2.1. Cristale laser de tip hexaaluminati de strontiu si lantan dopati cu Nd ³⁺ $(Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19})$	25
2.1.1. Proprietati fizice si cristalografice.....	25
2.1.2. Metode de crestere a cristalelor de hexaaluminati de strontiu si lantan dopati cu Nd ³⁺	27
2.2. Materiale laser ceramice transparente (sesquioxizi Y ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃).....	28
2.2.1. Proprietati fizice si cristalografice.....	28
2.2.2. Metode de obtinere a materialelor de Y ₂ O ₃ , Sc ₂ O ₃	31
Referinte.....	36
Capitolul 3. Metode de investigare spectroscopică.....	41
3.1. Absorbtie.....	41
3.2. Emisie.....	42
3.3. Cinetica emisiei.....	44
Capitolul 4. Rezultate.....	45
4.I. Efecte de compozitie si structura in emisia ionului de Nd.....	45
4.I.1 Nd dopat in cristale de hexaaluminati de strontiu si lantan	
$(Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19})$	45
4.I.1.1. Cresterea cristalelor de hexaaluminati de strontiu si lantan dopati cu Nd ³⁺	47
4.I.1.2. Caracterizarea prin difractie de raze X.....	49
4.I.1.3 Investigatii spectroscopice de inalta rezolutie asupra Nd ³⁺ : Sr _{1-x} Nd _y La _{x-y} Mg _x Al _{12-x} O ₁₉	52
4.I.1.3.1 Cristale de Sr _{1-x} Nd _y La _{x-y} Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ (ASL: Nd) cu parametrul x ≤ 0.5.....	52
4.I.1.3.1.1. Spectre de absorbtie.....	52
4.I.1.3.1.2. Spectre de emisie.....	56
4.I.1.3.1.3. Spectre de absorbtie in lumina polarizata.....	59
4.I.1.3.1.4. Cinetica emisiei.....	65
4.I.1.3.1.5. Modele structurale propuse.....	66
4.I.1.3.2 Cristale Sr _{1-x} Nd _y La _{x-y} Mg _x Al _{12-x} O ₁₉ cu parametrul x → 1 (Nd: LMA).....	69
4.I.1.3.2.1. Spectre de absorbtie.....	69
4.I.1.3.2.2. Spectre de absorbtie in lumina polarizata.....	71
Conluzii.....	75

4.I.2. Nd³⁺ in sesquioxizi Ln₂O₃ ceramici.....	77
4.I.2.1 Nd ³⁺ : Y ₂ O ₃ ceramic transparent.....	77
4.I.2.1.1. Spectre de absorbtie.....	77
4.I.2.1.2. Spectre de emisie.....	79
4.I.2.1.3. Cinetica emisiei.....	81
4.I.2.2. Nd ³⁺ : Sc ₂ O ₃ ceramic transparent.....	82
4.I.2.2.1. Spectre de absorbtie.....	82
4.I.2.2.2. Spectre de emisie.....	84
4.I.2.2.3. Cinetica emisiei.....	85
Concluzii.....	86
Referinte.....	87
4.II. Noi materiale active si procese fotonice bazate pe ceramici transparente policristaline de Sc₂O₃ activate cu ioni de pamanturi rare RE³⁺ (Pr, Ho, Tm, Er).....	91
4.II.1. Ioni de pamanturi rare RE ³⁺ (Pr, Ho, Tm, Er).....	93
4.II.2. Investigatii spectroscopice de inalta rezolutie.....	93
4.II.2.1. Pr ³⁺ : Sc ₂ O ₃	93
4.II.2.1.1. Spectre de absorbtie.....	93
4.II.2.1.2. Spectre de emisie.....	94
4.II.2.2. Ho ³⁺ : Sc ₂ O ₃	95
4.II.2.2.1. Spectre de absorbtie.....	95
4.II.2.2.2. Spectre de emisie.....	96
4.II.2.3. Tm ³⁺ : Sc ₂ O ₃	98
4.II.2.3.1. Spectre de absorbtie.....	98
4.II.2.3.2. Spectre de emisie.....	99
4.II.2.4. Er ³⁺ : Sc ₂ O ₃	100
4.II.2.4.1. Spectre de absorbtie.....	100
4.II.2.4.2. Spectre de emisie.....	101
4.II.2.4.3. Cinetica emisiei.....	103
4.II.2.4.4. Analiza Judd Ofelt a intensitatilor de absorbtie ale Er ³⁺ in Sc ₂ O ₃	104
4.II.2.4.5. Sectiuni eficace de emisie pentru tranzitile ionului Er ³⁺ in Sc ₂ O ₃	107
4.II.2.4.6. Procese de transfer in Er ³⁺ : Sc ₂ O ₃	111
Concluzii.....	114
Referinte.....	116
Capitolul 5. Corelarea structura-proprietati-functionalitate.....	121
5.1. Efectul nefelauxetic.....	121
5.2. Efecte de camp cristalin.....	123
5.3. Efecte de structura in transferul de energie.....	125
Concluzii.....	127
Referinte.....	128
Capitolul 6. Concluzii si perspective.....	129
Anexa. Lista de lucrari a autorului.....	133

Introducere

Dezvoltarea de noi surse coerente de fotoni cu proprietati controlabile si de mare eficienta si fiabilitate constituie o componenta principală a cercetarilor de electronica cuantica si fotonica, determinand si posibilitatile de extindere a utilizarii lor in domenii variate ca tehnologia informatiei (prelucrarea, transmiterea, stocarea sau afisarea informatiei), medicina, tehnologii de producere sau prelucrare a materialelor, detectia la distanta a materialelor utile sau poluante, etc. Laserii cu solid, in particular cei pompati cu diode laser de mare eficienta, pot fi solutii viabile pentru optimizarea sau extinderea acestor aplicatii datorita eficientei mari si consumurilor reduse de energie, varietatii mari de regimuri de emisie, constructiei compacte si robuste, necesitatii minime de intretinere, costurilor rezonabile in raport cu functia indeplinita etc.

Una din directiile de cercetare actuale in laserii cu solid vizeaza laseri eficienti in noi domenii de lungimi de unda in vizibil sau ultraviolet (U.V.). In prezent exista putine materiale laser solide care poseda emisie eficienta in vizibil sau diode laser eficiente. Una dintre modalitatile cele mai utilizate de a obtine radiatie in vizibil este conversia emisiei eficiente din infrarosul (I.R.) apropiat prin procese nelineare. Cercetarile actuale se axeaza si pe sisteme cu Nd^{3+} cu emisie in domeniul 900 - 970 nm vizand extinderea domeniului lungimilor de unda obtinute prin dublare in albastru (se cauta sisteme cu emisie la lungimi de unda mai mici- "deep blue"- in special pentru afisaje). Laserii cu Nd^{3+} cu emisie in domeniul $\sim 0.9 \mu m$ functioneaza in schema de quasi-trei-nivele pe tranzitia $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ si sunt mai putin eficienti decat cei de la 1 micron, au rapoarte de ramificare mai mici si reabsorbtie partiala a radiatiei laser, nivelul terminal este un subnivel Stark al multipletului fundamental $^4I_{9/2}$, cu populare termica reziduala. Extinderea spre lungimi de unda mici a emisiei $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ a Nd^{3+} implica o pozitie inalta a nivelului metastabil $^4F_{3/2}$ (favorizata de covalenta mica) si o pozitie moderata a nivelului terminal (populare termica redusa). Cele doua cerinte limiteaza drastic clasele de cristale convenabile emisiei in domeniul 900-970 nm.

Cristalele cu structura dezordonata reprezinta o solutie investigata in prezent pentru cresterea eficientei pompajului cu diode laser sau pentru asigurarea de conditii pentru emisie acordabila sau in pulsuri foarte scurte. Aceste sisteme pastreaza avantajul cristalelor in raport cu sticlele (proprietatile termice, mecanice etc.), dar asigura benzi largi de absorbtie pe domeniul de emisie al diodelor, acomodand inclusiv deplasarile termice ale lungimilor de unda de emisie a acestora, si permit, in anumite limite, controlul caracteristicilor spectrale ale ionului activ si a proprietatilor nelineare.

O clasa importanta de cristale cu structura parcial dezordonata, investigata in cadrul tezei, este

cea a hexaaluminatilor de strontiu si lantan ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$). In aceste cristale a fost raportata cea mai scurta lungime de unda de emisie in domeniu 900 nm (*G. Aka, E. Reino, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, B. Ferrand, "Laser emission of Nd: ASL at 900 nm", Advanced Solid-State Lasers Proceedings, 68, 329, (2003)*). Evaluarea perspectivelor acestor sisteme promitatoare pentru emisia la domeniul 900 nm necesita in continuare studii aprofundate.

O alta directie de cercetare este realizarea de medii active laser alternative. Pentru materialele si procesele laser in care orientarea cristalografica in raport cu directiile de pompaj sau emisie laser nu are efect, perspective deosebite prezinta materialele policristaline (ceramici) transparente cu absorbtie si difuzie reziduala foarte redusa. Succesul acestor metode este determinat de asigurarea unor calitati structurale si functionale comparative sau superioare monocristalelor. Cercetarile preliminare arata ca materialele ceramice au o versatilitate compozitionala deosebita si pot incorpora cantitati mult mai mari de dopanti, creandu-se astfel posibilitatea obtinerii de sisteme active laser noi.

Cristalele oxidice cu simetrie cubica de tip sesquioxizi Ln_2O_3 (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , etc.) dopate cu ioni pamanturi rare, sunt in prezent investigate ca materiale laser ceramice transparente. Datorita punctului de topire foarte ridicat, peste 2400°C , obtinerea de monocristale din aceasta clasa este extrem de dificila iar procesul tehnologic este lent si costisitor. Recent au fost realizate ceramici transparente de sesquioxizi (Sc_2O_3 si Y_2O_3) dopate in special cu ioni Yb^{3+} (*J. Lu, J. F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, "Yb³⁺: Sc_2O_3 ceramic laser", Appl. Phys. Lett., 83, 1101, (2003); J. Kong, J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, D. Y. Tang, D. Y. Shen, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, "Diode-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser", Appl. Phys. Lett., 82, 2556, (2003))*). Desi stadiul de realizare si caracterizare al ceramicilor de sesquioxizi este mult inferior celui pentru granati, s-au obtinut rezultate promitatoare privind emisia laser. Analiza situatiei pe plan international arata ca raman deschise o serie de probleme fundamentale, ce conduc la utilizarea incompleta si nesistematica a potentialului de obtinere de noi sisteme laser oferit de ceramicile transparente. In cadrul prezentei teze sunt prezentate cercetari privind materialele laser ceramice transparente de tip sesquioxizi Y_2O_3 si Sc_2O_3 dopate cu ioni RE^{3+} (Pr , Nd , Ho , Tm , Er).

Teza este structurata astfel:

In capitolul 1 sunt prezentate aspectele teoretice privind spectroscopia ionilor de pamanturi rare investigati (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}) in medii transparente.

Capitolul 2 trateaza proprietatile fizice si structurale si metodele de obtinere a materialelor laser selectionate, iar in capitolul 3 sunt descrise metodele de investigare spectroscopica si montajele experimentale utilizate.

Capitolul 4 cuprinde rezultatele spectroscopice de inalta rezolutie obtinute pe materialele studiate. In prima parte au fost studiate efectele de componitie si structura in emisia ionului de Nd³⁺ dopat in Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉, Y₂O₃ si Sc₂O₃. In partea a doua au fost investigate ceramicile transparente policristaline Sc₂O₃ activate cu alti ioni de pamanturi rare RE³⁺ (Pr, Ho, Tm, Er) ca materiale laser noi.

In cadrul capitolului 5 se face o corelare structura-proprietati-functionalitate in scopul optimizarii proceselor de emisie si a diminuarii proceselor parazite in materialele studiate, iar in capitolul 6 sunt prezentate concluziile si perspectivele cercetarilor efectuate in cadrul acestei teze. Fiecare capitol contine bibliografia aferenta. In anexa este prezentata lista de lucrari a autorului.

Capitolul 1. Aspecte teoretice privind spectroscopia ionilor de pamanturi rare in medii transparente.

1.1. Ioni de pamanturi rare.

In acest capitol sunt prezentate principalele caracteristici ale ionilor trivalenti de pamanturi rare – lantanide (RE^{3+}), calculul niveelor de energie ale ionilor trivalenti RE^{3+} si a intensitatilor tranzitiilor $f-f$ (intraconfigurationale) ale ionilor RE^{3+} dopati intr-o matrice cristalina [1, 2]

Cei mai indepartati electroni de nucleu ai ionilor RE^{3+} care formeaza paturi complete sunt $5s^2$ si $5p^6$, paturi caracteristice gazului rar Xe (configuratie electronica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) [3]. Aceste paturi ($5s^2 5p^6$) sunt inactive din punct de vedere optic. Urmatoarea patura partial ocupata este $4f$, patura ce se completeaza succesiv prin trecerea de la un element la altul si este pozitionata in interiorul paturii $5s^2 5p^6$ (*contractia lantanidica*). Astfel, ionii de Ce^{3+} si Lu^{3+} care au un singur electron respectiv 14 electroni in patura $4f$ au configuratiile electronice $4f^1 5s^2 5p^6$ ([Xe] $4f^1$) respectiv $4f^{14} 5s^2 5p^6$ ([Xe] $4f^{14}$). In tabelul 1.1 sunt prezentate configuratiile electronice ale ionilor de RE^{3+} investigati in cadrul prezentei teze de doctorat.

Tabel 1.1. Configuratiile electronice ale ionilor de RE^{3+} investigati [3].

Z	Element	Simbol	Configuratie electronica
59	Praseodimiu	Pr	[Xe] $4f^2$
60	Neodimiu	Nd	[Xe] $4f^3$
67	Holmiu	Ho	[Xe] $4f^{10}$
68	Erbiu	Er	[Xe] $4f^{11}$
69	Tuliu	Tm	[Xe] $4f^{12}$

Electronii situati pe patura $4f$ sunt principalii electroni responsabili de proprietatile optice si magnetice ale ionilor RE^{3+} . Paturile electronice $4f$ sunt inconjurate (ecranate) de campul electric al paturilor complete $5s^2 5p^6$, fapt care explica de ce spectrul ionilor RE^{3+} este de natura “atomica” iar electronii paturii $4f$ sunt putin perturbati de sarcinile liganzilor ce-i inconjoara. In cazul ionilor RE^{3+} dopati in cristale, mediul cristalin are o slaba influenta asupra nivelor de energie la nivel atomic, electronii $4f$ fiind putin sensibili la actiunea campului cristalin in comparatie actiunea cuplajului spin - orbita.

Pentru determinarea starilor energetice (niveelor de energie) ale ionilor liberi de RE trebuie identificat Hamiltonianul asociat sistemului si rezolvata ecuatia Schrödinger corespunzatoare [4]. Deoarece nu s-a gasit inca o solutie analitica pentru un sistem cu mai mult de un electron, problema a fost rezolvata utilizand teoria perturbatiilor succesive. Aproximativa campului central presupune ca fiecare electron se misca independent in potentialul de forma $V(r_i)/e$, potential care include potentialul nucleului si partea sferica a interactiei electron-electron. Hamiltonianul H_0 rezultat, este corectat prin termeni aditionali de perturbare pentru interactia Coulombiana ne-sferica prin hamiltonianul interactiei electron-electron H_{ee} si hamiltonianul de cuplaj spin-orbita a electronilor H_{so} . Urmatoarele corectii ce cuprind interactiile: spin-spin, orbita-orbita si hiperfine, sunt neglijate atata timp cat influenta lor este foarte mica in comparatie cu interactia cu campul cristalin.

In aproximativa campului central, Hamiltonianul pentru N electroni poate fi scris ca fiind:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) \quad (1)$$

unde $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2$ reprezinta energia cinetica iar $V(r_i)$ este potentialul electronului i situat la distanta r_i

fata de nucleu. Solutia Ψ_0 a ecuatiei Schrödinger independenta de timp, cu valoarea proprie a energiei E_0 :

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2)$$

este produsul valorilor proprii ale functiilor de unda uni electronice $|n_i l_i m_l m_s\rangle$:

$$\Psi_0 = \prod |n_i l_i m_l m_s\rangle \quad (3)$$

unde n_i numarul cuantic principal, l_i este momentul kinetic orbital pentru al- i -lea electron. Valorile proprii ale energiei depind numai de n_i si l_i . In acest model starile descrise de numerele cuantice magnetice m_l si numerele cuantice de spin m_s sunt degenerate. Conform principiului de exclusiune al lui Pauli, functia de unda totala Ψ_0 trebuie sa fie complet anti-simetrica, dat fiind ca doi electroni nu pot fi caracterizati de aceleasi numere cuantice. Acest lucru poate fi realizat construind functia de unda totala sub forma de determinant Slater.

Primul termen de perturbatie este partea ne-sferica a interactiei Coulombiene, H_{ee} , dintre electroni:

$$H_{ee} = \sum_{i < j=1}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) - \sum_{i=1} \left(\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} - V(r_i) \right) \quad (4)$$

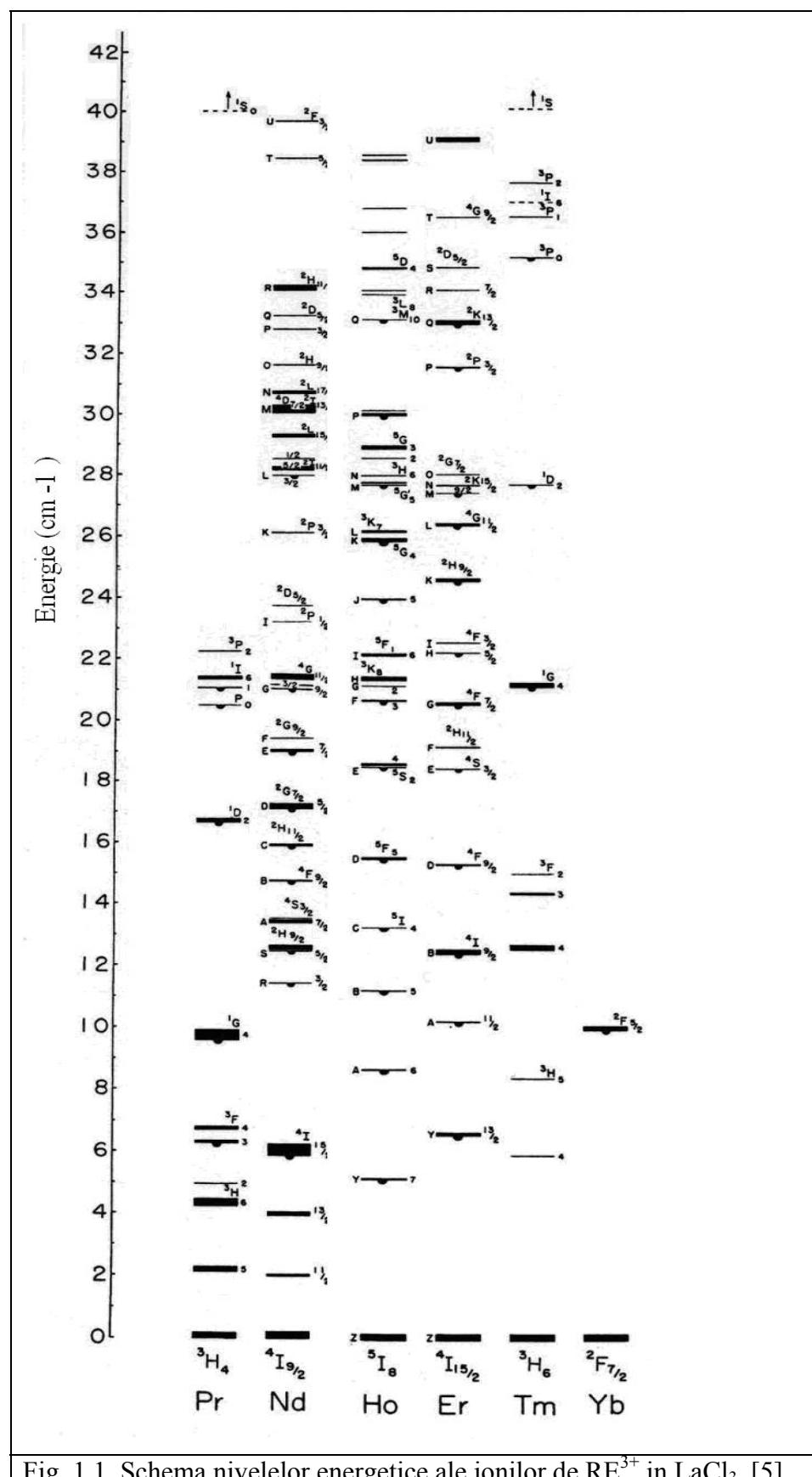
unde e = sarcina elementara, ϵ_0 este permitivitatea vidului, Z = nr. atomic iar $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ este distanta dintre electronii i si j . Influenta interactiei electron-electron produce despicari ale nivelului $4f^n$ in diferite nivele LS , in care $L = |\mathbf{L}|$ este momentul orbital unghiular total, cu $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$, iar $S = |\mathbf{S}|$ este momentul total de spin cu $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Functia totala de unda este descrisa de numerele cuantice: L , S , M_L , si M_S . Despicarea este de ordinul 10^4 cm^{-1} . Aceste calcule determina despicarea nivelului $4f^n$ in termeni ^{2S+1}L .

Al doilea termen in hamiltonianul total este interactia spin-orbita:

$$H_{so} = -\sum \xi(\mathbf{l}_i \mathbf{s}_i) \quad (5)$$

unde \mathbf{l}_i = moment orbital unghiular, \mathbf{s}_i = moment de spin, ξ = parametrul de interactie spin-orbita.

Urmatoarele despicari ale nivelelor de energie depind de cuplajul electronilor. Daca interactia spin-orbita este slaba in comparatie cu H_{ee} atunci este valabila aproximatia LS sau Russel-Saunders. In acest caz, momentul orbital unghiular total si momentul total de spin sunt cuplate si formeaza momentul total unghiular $J = L + S$. Influenta interactiei spin-orbita duce la despicarea termenilor LS in multipleti J . In cazul lantanidelor influenta ambilor termeni de perturbatie este comparabila ca magnitudine. Aici este valabil cuplajul intermediar. Valorile proprii sunt o combinatie liniara a starilor LS cu acelasi moment unghiular total J . Starile sunt numite dupa starea LS cu componenta majoritara. Valorile proprii sunt denumite dupa numerele cuantice L , S , si J . Aceste stari $^{2S+1}L_J$ sunt $2J+1$ degenerate in M_J . In figura 1.1 sunt ilustrate nivelele energetice ale ionilor de RE^{3+} investigati.

Fig. 1.1. Schema nivelelor energetice ale ionilor de RE³⁺ in LaCl₃. [5]

1.2. Ionii de pamanturi rare in cristale.

1.2.1. Interactii statice.

Atunci cand un ion de pamant rar este incorporat intr-un cristal, interactia statica dintre ionul dopant si vecinii sai influenteaza atat structura nivelelor de energie a ionului liber cat si probabilitatile de tranzitii optice. Ionul liber poseda simetrie sferica descrisa de grupul rotatiilor R_3 . Introducerea ionului in cristal reduce simetria R_3 la o simetrie mai joasa. Intrucat ionul de RE^{3+} substituie un cation, interactia cea mai puternica o are cu anionii din prima sfera de coordinatie. La aceasta interatie pot participa diversele impuritati, defectele de retea, compensatorii de sarcina, etc. Datorita diferentelor de raza ionica si/sau, a interactiilor mai puternice cu unii dintre vecini, ionul RE^{3+} nu se aseaza in mod obligatoriu, exact in pozitia cationului pe care il substituie. Prin urmare, simetria locala a campului cristalin poate sa nu coincida cu simetria punctuala a cationului substituit.

Principalii factori care influenteaza structura energetica a ionului de RE^{3+} sunt efectul nefelauxetic (*expansiunea norului electronic*) si interactia cu campul cristalin. Datorita acestor efecte, Hamiltonianul care descrie starea ionului activ intr-o matrice transparenta poate fi scris astfel:

$$H = H'_0 + H_{cc} + H_{ef}, \quad (6)$$

unde H'_0 este Hamiltonianul ionului liber iar H_{cc} este Hamiltonianul campului cristalin, H_{ef} reprezinta campul electrostatic al liganzilor.

A). Efectul nefelauxetic: Modificarea parametrilor de “ion liber” in urma expansiunii norului electronic al ionului dopant se datoreaza in special legaturilor covalente cu liganzii [6-8], ducand astfel la micsorarea interactiilor electron - electron precum si a cuplajului spin - orbita. Aceste modificari determina deplasarea configuratiei electronice, a termenilor spectrali si a pozitiilor nivelelor electronice ale ionului liber. Efectul nefelauxetic este determinat in primul rand de natura ionului si de prima sfera de coordinatie anionica. De aceea un rol foarte important il are materialul gazda care impune:

- a) tipul de anion prezent in prima vecinatate si legatura covalenta care se stabileste intre cation si anion; anionii pot fi ordonati in asa zisa “serie a efectului nefelauxetic” $F^- < O^{2-} < H_2O < Cl^- < Br^- < I^-$ [9, 10];
- b) numarul anionilor in prima sfera de coordinatie;

- c) distanta cation- anion in prima sfera de coordinatie;
- d) geometria primei sfere cationice;
- e) existenta in materialul gazda a altor tipuri de cationi care au in comun cu ionul laser ioni de oxigen.

B). Interactia cu campul cristalin: este determinata nu doar de prima sfera de coordinatie anionica (cea mai apropiata) ci si de sferele de coordinatie situate la distanta, inclusiv sferele cationice. Efectele sferelor de coordinatie indepartate se manifesta in parametri de camp cristalin, in special in termenii de ordin doi [11 -13]. Interactia cu campul cristalin depinde de natura ionului RE^{3+} si de componitia si structura cristalului (natura, valenta si numarul ligantilor in prima sfera de coordinatie anionica, de distanta cation - anion, configuratia geometrica si simetria locala a pozitiei ocupate de ionul de RE^{3+}). In cazul ionilor de pamanturi rare ($4f^n$) interactia cu campul cristalin este mai slaba decat cuplajul spin – orbita, fiind considerata ca o perturbatie asupra nivelor de energie $^{2S+1}L_J$ - multipleti spectrali. Aceasta interactie ridica total sau parcial degenerarea nivelor (despicarea Stark a nivelor de energie) asupra carora actioneaza.

Interactia cu campul cristalin poate fi descrisa cu ajutorul Hamiltonianului [4] parametrizat adevarat simetriei locale, conform relatiei:

$$H_{cc} = \sum_{k,q} B_k^q C_k^q, \quad (7)$$

$$C_k^q = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \quad (8)$$

unde parametrii B_k^q descriu intensitatea interactiei, C_k^q sunt operatori tensoriali, Y_{kq} sunt functii armonice sferice. Indicele k este determinat de natura electronilor: in cazul ionilor de RE^{3+} in interiorul configuratiei electronice ($4f$), k ia doar valori pare, $k = 2, 4, 6$. Indicele q poate lua orice valoare, para sau impara de la 0 la k , in functie de simetria locala a potentialului camp cristalin. In general, simetria locala a interactiei campului cristalin este similara cu simetria locala a centrului considerat, insa simetria locala a centrului ionului dopant poate fi diferita de cea a pozitiei ionului din materialul gazda inlocuit, efect indus fie de diferenta de dimensiune prin efecte de stres asupra vecinatatii anionice, fie de diferenta de sarcina electrica. In acest ultim caz, neutralitatea cristalului impune compensatori de sarcina, care pot fi la distanta sau in apropierea ionului dopant, determinand astfel posibile schimbari ale simetriei locale a centrului.

In analiza despicarii de camp cristalin a nivelor ionilor de RE^{3+} , se aplica teorema lui

Kramers [4]. Aceasta spune ca doua stari ale campului cristalin care pot fi transformate una in cealalta prin inversia temporală, au aceeași energie (degenerarea Kramers). O consecință bine cunoscută a acestei teoreme este că pentru un ion cu număr impar de electroni, toate nivelele campului cristalin sunt cel puțin dublu degenerate, sau nedegenerate în cazul ionilor cu număr par de electroni (nivelele dublu degenerate sunt posibile și pentru ionii cu număr par de electroni). Despicarea succesiva a nivelor este prezentată în figura 1.2.

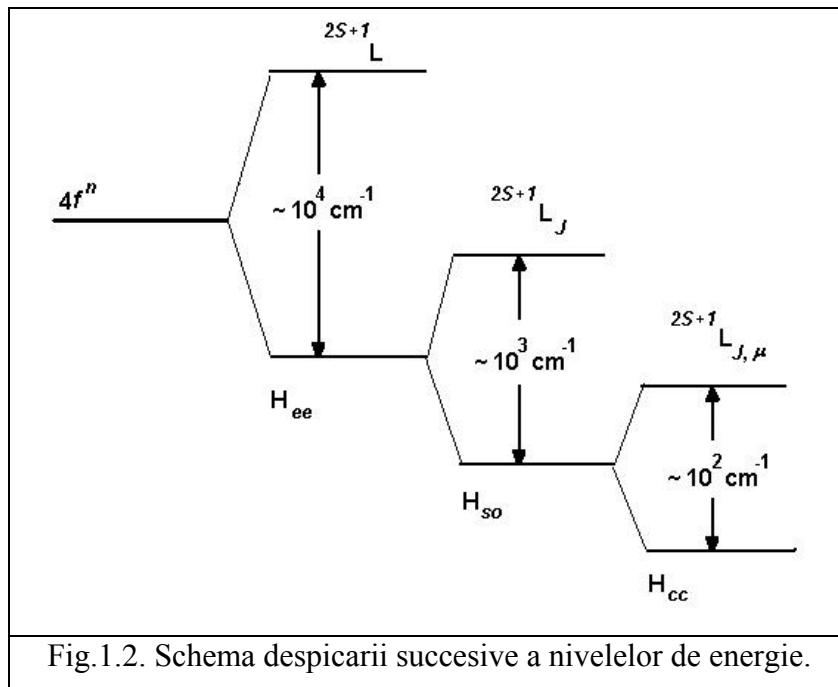


Fig.1.2. Schema despicarii succesive a nivelelor de energie.

Datorită interacției cu campul cristalin, ca urmare a distrugerii simetriei sferice, nivelele J sunt amestecate de către campul cristalin. Centrul de greutate al nivelor Stark corespunde nivelor de ion liber doar în masura în care efectul de amestec al J -urilor se poate neglijă. Despicările de camp cristalin ale multipletilor J pot fi clasificate cu ajutorul teoriei grupurilor punctuale, utilizând reprezentările ireductibile notate Γ_i introduse de Bethe [14]. Avantajul utilizării acestor reprezentări ireductibile sunt regulile de selecție a diferitelor tranzitii importante în efecte de polarizare.

Compararea tariei campului cristalin pentru același ion în diferite cristale este dificilă pentru că funcție de simetria locală, numărul de parametrii B_q^k variază. Din acest motiv s-a introdus un parametru scalar N_v [15] ca o caracteristică a tariei campului cristalin pentru orice simetrie locală. Parametrul scalar N_v este definit prin relația:

$$N_v = \left[\sum_{k,q} (B_q^k)^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \right]^{1/2} \quad (10)$$

Datele experimentale [16, 17] au sugerat existenta unei relatii lineare intre despicarea maxima a nivelor 4I_J ale Nd^{3+} si parametrul de tarie a campului cristalin N_v . Aceasta relatie si conditiile de valabilitate au fost demonstreate teoretic [17]. S-a aratat ca exceptand regiunile spectrale in care efectele de amestec de J sunt puternice, despicarea maxima a unui multiplet $\Delta E(J)$ in functie de N_v pentru Nd^{3+} intr-un cristal dat, poate fi obtinuta, indiferent de simetrie cu relatia:

$$\Delta E(J) = K^{1/2} \left[\prod_{k=2,4,6} \langle J \| C^k \| J \rangle \right]^{1/3} N_v \quad (11)$$

unde elementele de matrice din ec. (11) pot fi calculate cu relatia

$$\langle J \| C^k \| J \rangle^2 = \langle f \| C^k \| f \rangle^2 \langle [S, L, J] \| U^{(k)} \| [S, L, J] \rangle^2 \quad (12)$$

iar K este definit ca fiind:

$$K = \frac{3g_a^2}{g(g_a + 2)(g_a + 1)\pi} \quad (13)$$

unde g_a este degenerarea ridicata de campul cristalin, $g = 2g_a$ in cazul in care J este semintreg iar U sunt operatori tensoriali unitari. O conditie importanta este ca in calculul parametrului N_v sa se tina cont de regula de selectie $2J \geq k$. De exemplu, in cazul ionului de Nd^{3+} , despicarea $\Delta E(J)$ pentru $J = 9/2$ parametrul N_v este calculat cu toti parametrii B_q^k , pe cand pentru $J=3/2$, intra in calcul doar parametrii B_q^k cu $k = 2$ (parametrii care dau despicarea acestui nivel).

1.2.2 Interactii electron - fonon

Fononii - vibratiile retelei, au un efect substantial asupra cristalelor laser, deoarece contribuie la transportul caldurii in cristal si afecteaza proprietatile spectroscopice ale ionului activ. Relaxarile multi-fononice pot cauza rate de dezexcitare mari intre nivelele apropiate iar transferul de energie asistat de fononi ajuta la transportul energiei de la donor catre un ion acceptor cu nivele de energie nerezonante. Cunoasterea functiei de distributie a fononilor in materialul gazda poate ajuta la identificarea caracteristicilor observate in spectre. Cu ajutorul masuratorilor de absorbtie in I.R. precum si din experimente de imprastiere Raman se pot determina fononii unui material.

Ionii de pamanturi rare prezinta un cuplaj relativ slab cu vibratiile retelei in comparatie cu ionii metalelor de tranzitie, ale caror spectre prezinta caracteristici puternice ale cuplajului electron - fonon [18]. Acest comportament este o consecinta a faptului ca electronii din patura $4f$ sunt ecranati de orbitalii $5s$ si $5p$. Totusi, taria interactiei electron – fonon variaza de-alungul seriei de lantanide, maximele cuplajului fiind la inceputul si sfarsitul seriei [19].

Cuplajul electron - fonon rezulta din deplasarea relativa a liganzilor provocata de vibratiile retelei si automat de modificarea campului cristalin, ceea ce duce la modularea functiilor de unda initiale sau finale ale electronului care face tranzitia. Efectele principale ale interactiei electron-fonon sunt: largirea si deplasarea liniilor spectrale, linii aditionale si procese de dezexcitare ne-radiativa [20]. Mai mult, vibratiile retelei se pot combina cu nivelele electronice configurand nivele vibronice distincte. Tranzitiile care implica aceste nivele sunt observate in spectre sau pot interactiona rezonant cu alte tranzitii, despincand si deformand liniile. Simetria cristalului gazda poate restrictiona cuplajul dintre electroni si fononi. Taria cuplajului electron - fonon poate varia in functie de material iar in cazul in care cristalul este anizotrop, aceasta variaza cu polarizarea ducand la diferite largimi de linii omogene si diferite caracteristici vibronice. Largirea omogena depinde de densitatea cristalului, de viteza sunetului si de temperatura Debye (θ) [21] a cristalului ($\theta = \text{constanta de material} \cdot \frac{\nu_{\max}}{k_B}$, ν_{\max} = frecventa maxima de vibratie).

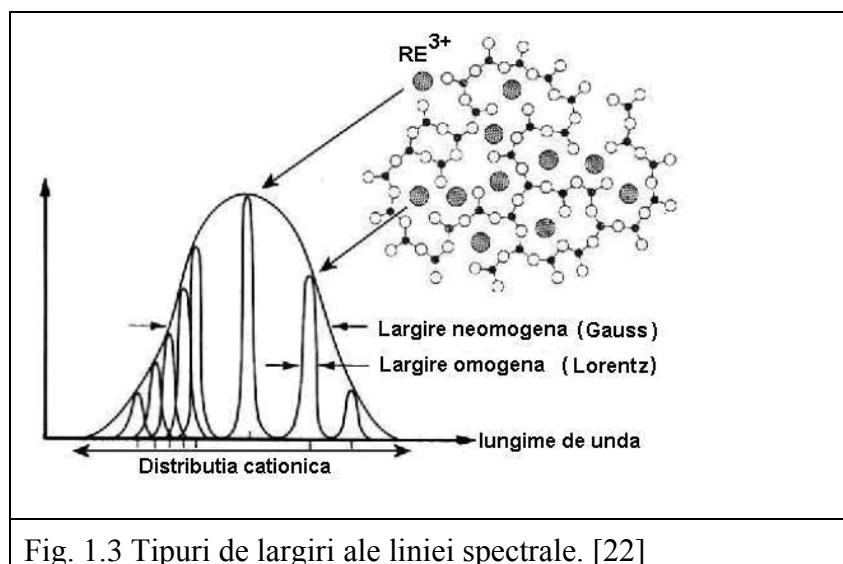


Fig. 1.3 Tipuri de largiri ale liniei spectrale. [22]

Largirea liniilor spectrale observate la temperatura camerei se datoreaza atat largirii omogene cauzate de interactia electron - fonon cat si largirii neomogene determinate de variatia campului cristalin. In figura 1.3 sunt ilustrate tipurile de largiri ale liniei spectrale. Largirea liniei determina diminuarea sectiunilor eficace de absorbtie si emisie de varf corespunzatoare tranzitiei

respective, ca urmare a imprastierii intensitatii de tranzitie pe toata largimea benzii. In combinatie cu despicarea Stark mica a nivelului fundamental si a nivelerelor excitate, largirea liniilor poate conduce la suprapunerea benzilor de absorbtie si emisie.

1.2.3. Interactii cu campul electromagnetic. Probabilitati de tranzitie. Teoria Judd-Ofelt.

In 1937 Van Vleck [23] a fost primul care a discutat intensitatile liniilor din spectrele ionilor de pamanturi rare in cristale. El a aratat ca aceste tranzitii care au loc in cadrul configuratiei $4f^n$ pot fi de dipol electric „fortat”, de dipol magnetic sau de cuadrupol electric (tranzitiile de dipol electric in cadrul aceleiasi configuratii sunt interzise de regula paritatii). In 1945 Broer, Görter si Hoogschagen [24] au aratat ca intensitatile observate sunt prea mari pentru a fi explicate prin tranzitii de cuadrupol electric iar cele de dipol magnetic pot fi observate doar cand nu pot avea loc tranzitii de dipol electric fortate. Teoria tranzitiilor de dipol electric „fortate” in solide dopate cu RE^{3+} a fost dezvoltata simultan de Judd [25] si Ofelt [26]. Ipotezele facute in cadrul modelului Judd-Ofelt sunt:

- a) Configuratiile superioare sunt degenerate in raport cu toate numerele cuantice.
- b) Diferenta energetica intre fiecare dintre nivelele din cadrul configuratiei $4f^n$ intre care au loc tranzitii si configuratiile excitate sunt practic egale.
- c) Componentele de camp cristalin ale nivelului fundamental sunt egal populate.

Ipotezele a) si b) sunt destul de bine verificate pentru multe pamanturi rare trivalente, ipoteza c) presupune o despicare relativ mica a nivelului fundamental in camp cristalin si se verifica mai bine la temperatura camerei (la temperaturi mai joase $k_B T \ll$ despicarea de camp cristalin si populatiile subnivelelor de camp cristalin sunt foarte diferite).

Rezultatul acestei teorii este ca taria oricarei tranzitii de absorbtie si de emisie poate fi determinata cu ajutorul unui set de trei parametrii Ω_2 , Ω_4 si Ω_6 care pot definii efectele materialului gazda asupra proprietatilor radiative ale ionului activ. In cadrul acestei teorii se folosesc spectrele de absorbtie la temperatura camerei pentru materiale cu concentratii de ioni de RE cunoscute. Cu ajutorul acestor parametri se pot determina marimi de interes spectroscopic si laser, si anume: probabilitatea de emisie spontana, timpul de viata radiativ si rapoartele de ramificare ale emisiei de pe un nivel dat.

Judd si Ofelt au aratat ca S - taria liniei tranzitiei de dipol electric intre starea initiala $J \left| 4f^n[S, L]J \right\rangle$ si starea finala $J' \left| 4f^n[S', L']J' \right\rangle$ poate fi scrisa sub forma:

$$S_{calc}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^n [S, L] J | U^{(t)} | 4f^n [S', L'] J' \rangle \right|^2, \quad (14)$$

unde Ω_2 , Ω_4 si Ω_6 sunt parametrii de intensitate Judd - Ofelt, $\langle\langle U^{(t)} \rangle\rangle$ 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 gazda si pot fi calculate din tabelele lui Nielsen si Koster [27].

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

$$\int k(\lambda) d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 \lambda}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S_{mas}^{ed}, \quad (15)$$

unde ρ este densitatea de ioni in retea, c viteza luminii, h constanta lui Planck, $n = n(\lambda)$ este indicele de refractie al mediului iar $[(n^2+2)^2/9]$ este factorul Lorentz si reprezinta corectia campului local pentru ionul dopat intr-un mediu izotrop [28], $\bar{\lambda}$ este lungimea de unda medie corespunzatoare tranzitiei. Daca introducem Ec. (14) in Ec. (15) vom obtine:

$$\int k(\lambda) d\lambda = \rho \frac{8\pi^3 \lambda e^2}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \cdot \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^n [S, L] J | U^{(t)} | 4f^n [S', L'] J' \rangle \right|^2 \quad (16)$$

Modelul Judd Ofelt da o serie de reguli de selectie [29]: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, $\Delta J \leq 6$ iar daca J sau J' sunt zero, atunci $|\Delta J| = par$ iar din tranzitia $J = 0 \rightarrow J' = 0$ este interzisa. Intrucat starile de ion liber sunt in cuplaj intermediar, regulile de selectie dupa S si L sunt relaxate. Este mai tare regula $\Delta J \leq 6$. Pentru tranzitiile de dipol magnetic permise intre nivele de energie ale configuratiei $4f^n$, regulile de selectie sunt [30]: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J \leq 1$. Taria liniei pentru tranzitia de dipol magnetic intre doua nivele $|[S, L] J \rangle$ si $|[S', L'] J' \rangle$ este data de:

$$S^{md} = \left(\frac{h}{4\pi m c} \right)^2 | \langle [S, L] J | L + 2S | [S', L'] J' \rangle |^2 \quad (17)$$

h constanta lui Planck, c viteza luminii, m masa electronului iar $L + 2S$ este operatorul de dipol magnetic, ale carui elemente de matrice au fost calculate in [30].

Probabilitatea de emisie spontana totala de dipol electric $A([S, L] J; [S', L'] J')$ intre

nivelul excitat $|[S, L]J\rangle$ si nivelul terminal inferior $|[S', L']J'\rangle$ este data de relatia:

$$A([S, L]J; [S', L']J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^n[S, L]J | U^{(t)} | 4f^n[S', L']J' \rangle \right|^2, \quad (18)$$

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

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (19)$$

unde suma este peste toate nivelele J' terminale inferioare.

Cunoscandu-se timpul de viata al fluorescentei pentru nivelul initial τ , se poate calcula eficienta cuantica a tranzitiei:

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_r}, \quad (20)$$

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

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J')\tau_r, \quad (21)$$

unde suma este peste toate nivelele finale J' . Raportul de raminficare al fluorescentei este un parametru foarte important pentru proiectantii de laseri, deoarece caracterizeaza posibilitatea de a obtine emisie stimulata pentru o anumita tranzitie.

Parametrii Judd Ofelt pot fi determinati din spectrul de absorbtie la temperatura camerei. Astfel, din relatia (15) se determina tariile S_{exp} ale liniilor. Ecuatiile (14) formeaza un sistem liniar cu trei necunoscute (Ω_2 , Ω_4 si Ω_6) si atatea ecuatii cate linii de absorbtie avem la dispozitie. Cu ajutorul metodei celor mai mici patrate obtinem ecuatia matriceala:

$$\Omega = [(A^T A)^{-1} A^T] S_{mas}, \quad (22)$$

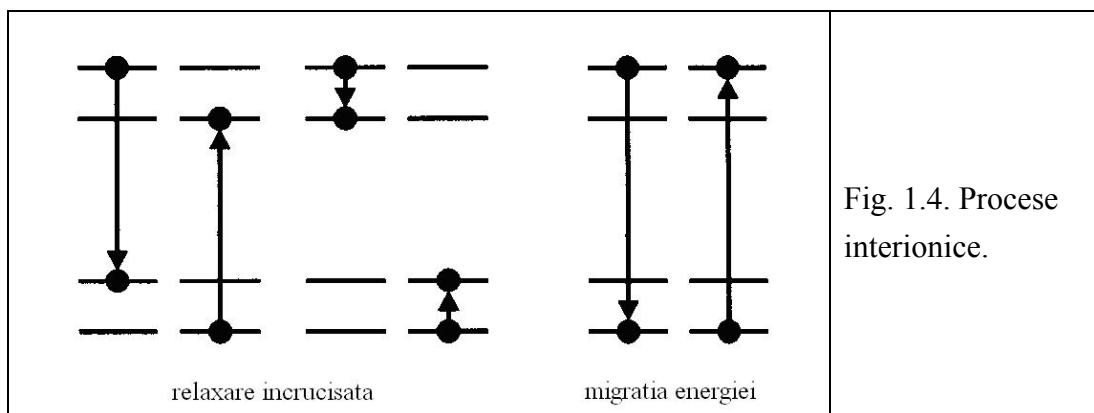
unde Ω este un vector coloana 3×1 cu componente Ω_t , A este matricea sistemului (14) $n \times 3$ iar S ($n \times 1$) este vectorul cu tariile liniilor masurate experimental. Corectitudinea rezultatelor este verificata prin eroarea patratica medie:

$$r.m.s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i^{\exp} - S_i^{calc})^2}{n-3}}, \quad (23)$$

unde n este numarul de tranzitii de absorbtie utilizate in calculul parametrilor Judd Ofelt.

1.2.4. Procese de transfer de energie

Procesele de transfer de energie induse de interactiile statice dintre ionii dopanti influenteaza puternic fluxul excitatiei intre nivelele de energie ale ionului activ optic. Procesele interionice sunt procesele de transfer direct al energiei de excitatie intre doi ioni fara absorbtia sau emisie de fotonii. Ionii implicati (donori si acceptori) sunt cuplati prin interactii multipolare, intarectie de schimb, sau interactie de super-schimb. Procesele de transfer de energie de la un ion la altul au fost studiate intens. Teoria de baza a fost facuta de Förster [31] si Dexter [28].



In cadrul unui sistem de ioni de acelasi tip, procesele de relaxare incrusata au loc prin nivele intermediare si pot fi foarte eficiente in cazul in care diferentele dintre nivelele de energie ale donorului si acceptorului sunt rezonante (Fig.1.4). Procesul de migratie este transferul rezonant de energie intre doi ioni de acelasi tip. Acest proces permite raspandirea rapida a energiei de excitatie intre ioni, asfel incat creste probabilitatea proceselor de relaxare incrusata.

Transferul de energie de la donor la acceptor, pe langa dezexcitarea radiativa si neradiativa, reprezinta un proces de dezexcitare a donorului. Aceasta modifica timpul de viata al nivelului excitat al donorului. Datorita transferului, cinetica emisiei donorului, $I(t)$ devine neexponentiiala:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \exp[-P(t)] \quad (24)$$

unde τ_0 =timpul de viata al nivelului donorului in absenta transferului, iar $P(t)$ este functia de transfer, partea neexponentiala.

Pentru un transfer direct donor-acceptor si o distributie uniform intamplatoare si discreta a acceptorilor in retea, $P(t)$ este data de relatia [32]:

$$P(t) = \sum_i \ln[1 - c_A + c_A \exp(-W_{DA}^i t)] \quad (25)$$

unde W_{DA}^i este rata de transfer la un acceptor i .

In cazul interactiilor multipolare, $W_{DA}^i = C_{DA} R_i^{-s}$, pentru un acceptor la distanta R_i de la un donor depinde de multiplicitatea interactiei donor-acceptor ($s=6, 8, 10$ pentru interactii: dipol-dipol, dipol-quadrupol, quadrupol-quadrupol), C_{DA} este microparametrul de transfer, c_A este concentratia relativă a acceptorului, iar suma se face pe toate pozitiile disponibile pentru acceptori. Cantitatea $(1-c_A)$ reprezinta probabilitatea ca o pozitie situata la distanta R_i sa nu fie ocupata de un acceptor.

La inceputul cineticii emisiei, pentru timpi $t \ll t_1$, unde $t_1 \sim R_{min}^s / C_{DA}$ pentru interactii multipolare (R_{min} fiind distanta minima donor-acceptor), produsul W_{DAT} este mic iar $P(t)$ poate fi aproximata printr-o functie liniara in timp, independenta de natura interactiei:

$$P(t) = W_{st} t = c_A \sum_i W_{DA}^i t \quad (26)$$

Pentru timpi mai lungi ($t \gg t_1$), suma din ecuatia (24) poate fi inlocuita printr-o integrala, iar pentru interactii multipolare $P(t)$ devine [33]:

$$P(t) = \gamma t^{3/s} = \frac{4}{3} N_A \Gamma(1 - \frac{3}{s}) C_{DA}^{s/3} t^{s/3}, \quad (27)$$

$$\text{unde } \gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A C_{DA}^{1/2}, \text{ sau } C_{DA} = \frac{9\gamma^2}{16\pi^3 N_A^2} \quad (28)$$

$\Gamma(x)$ este o functie Euler iar N_A este concentratia totala a acceptorilor.

Functia de transfer $P(t)$ poate fi calculata si considerand interactii multiple. Astfel, presupunand ca pentru ionii situati in pozitiile cel mai apropiate interactia dominata este de distanta scurta, mult mai puternica decat interactia dipolară dintre ionii situati in aceleasi pozitii, putem separa suma din ecuatia (24) in doua parti:

$$P(t) = \sum_i \ln[1 - c_A + c_A \exp(-W_{DA}^i t)] + \sum_j \ln[1 - c_A + c_A \exp\left(\frac{C_{DA} t}{R_j^6}\right)] \quad (29)$$

unde interactia pe distanta scurta poate fi interactia de schimb sau superschimb ce depinde de distanta donor-acceptor [34]:

$$W_{DA}(R) = \frac{1}{\tau} \exp\left(\beta \left[1 - \frac{R}{R_0}\right]\right), \quad (30)$$

$\beta = 2R_0/L$ si este un parametru ce descrie suprapunerea functiilor de unda, R_0 = raza de interactie, L = raza Bohr.

Desi teoria transferului in prezenta migratiei pe donori, nu a condus la forme analitice simple, luarea in considerare a acestui efect se face in mod obisnuit prin adaugarea unui termen de migratie $\exp(-Wt)$ in legea evolutiei in timp a emisiei.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0) \exp[-P(t)] \exp(-Wt), \quad (31)$$

unde W este rata de transfer a migratiei. Se presupune ca mecanismul de migratie se datoreaza interactiei dipol-dipol iar efectul migratiei este pe toata curba de dezexcitare [32, 35, 36].

In functie de concentratia donorilor, se pot distinge trei cazuri. Pentru o concentratie mica de donori, interactia donor - donor este slaba iar evolutia in timp a cineticii este data de relatia (24). La concentratii intermediare de donori, migratia devine importanta. Pentru o concentratie foarte mare de donori, aproape fiecare acceptor poate avea in vecinatatea apropiata un donor, iar atunci vom avea un decay exponential, acest fiind dat de rata de transfer dintre vecinii cei mai apropiati donor-acceptor.

1.3. Implicatii asupra emisiei laser: criterii de selectie pentru materiale laser.

In esenta, in aceasta teza sunt studiate efectele compozitiei si structurii materialelor laser asupra proprietatilor de absorbtie si emisie ale ionilor de pamanturi rare (RE^{3+}) in vederea identificarii unor criterii de selectie pentru obtinerea de emisie laser cu lungimi de unda interesante pentru aplicatii in medicina, tehnologia informatiei, controlul poluariei mediului, prelucrarea cu precizie a materialelor, etc.

Au fost selectionate doua clase de materiale cu compositie si structura puternic diferite, dopate cu ioni RE^{3+} :

(i) oxizi complecsi Nd: ASL ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ unde $0.1 \leq x \leq 1$ si $y \leq x$) care ofera pentru substitutie o singura pozitie cationica cu coordinatie 12 si au densitate cationica mica si distante cation - anion mari;

(ii) oxizi simpli Y_2O_3 , Sc_2O_3 dopati cu ioni RE = (Pr, Nd, Er, Tm, Ho) ce pot intra in doua tipuri de pozitii cationice cu coordinatie 6 si care au distante cation - anion mici si densitati cationice mari.

Structura si compozitia complexa a Nd: ASL cu domeniul larg al parametrilor de compozitie x si y, ofera posibilitati multiple de ocupare a pozitiilor cationice cu ioni cu stari de valenta diferite, ceea ce conduce la o dezordonare structurala puternica (dependenta de compozitia cristalului) care influenteaza proprietatile spectroscopice si de emisie laser ale ionilor Nd^{3+} . Cercetarile efectuate in cadrul tezei referitoare la cristalele Nd: ASL vizeaza identificarea si caracterizarea efectelor specifice ale dezordonari structurale asupra proprietatilor de absorbtie si de emisie intr-un domeniu larg de compozitii, in vederea obtinerii de date fundamentale asupra acestor efecte si de determinare a domeniilor de compozitie pentru utilizare acestor materiale in constructia de laseri.

Structura sesquioxizilor Sc_2O_3 si Y_2O_3 determina conditii pentru emisie laser la lungimi de unda mari iar densitatea mare de pozitii cationice favorizeaza transferul de energie eficient intre ionii dopanti, sugerand posibilitatea unor scheme noi de emisie laser. Simetria cubica a sesquioxizilor favorizeaza utilizarea materialelor ceramice transparente, cu avantaje tehnologice, functionale si economice deosebite.

Referinte

- [1]. B. R. Judd, “*Operator techniques in atomic spectroscopy*”, McGraw-Hill, (1963).
- [2]. B. G. Wybourne, “*Spectroscopic properties of rare earth*”, John Wiley&Sons (1965).
- [3]. A. J. Freeman, R. E. Watson, “Theoretical Investigation of Some Magnetics and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions”, Phys. Rev., **127**, 2058, (1962).
- [4]. S. Hüfner, “*Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*”, (Academic Press, Inc. (London) Ltd, (1978).
- [5]. G. H. Dieke, “*Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*”, New York: Interscience (1968).
- [6]. C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, ”Do the “Ligand Field” Parameters in Lanthanides Represent Weak Covalent Bonding?”, J. Chem. Phys., **39**, 1422, (1963).
- [7]. P. Caro, J. Derouet, “La configuration $4f^3$ du néodyme en phase solide: influence de la structure et de la liaison chimique”, Bull. Soc. Chim. France, **1**, 46, (1972).
- [8]. E. Antic-Fidancev, M. Lemaire-Blaise, P. Caro, “The lanthanides nephelauxetic effect revisited”, New J. Chem., **11**, 467, (1987).
- [9]. L.G. Van Uitert, “Factors Influencing the Luminescent Emission States of the Rare Earths”, J. Electrochem. Soc., **107**, 803, (1960).
- [10]. D. Vivien, “Laser crystals: a materials chemist point of view”, SPIE, vol **5581**, 287, (2004).
- [11]. M. T. Huttchings, W. P. Wolf, “Crystal Field for Yb^{3+} in Garnets”, J. Chem. Phys., **41**, 617, (1964).
- [12]. C. K. Jørgensen, “Absorption spectra and chemical bonding in complexes”, The Pergamon Press, Ltd., London. 1964.
- [13]. C. E. Schaffer, C. K. Jørgensen, “The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches”, Mol. Phys., **9**, 401, (1965).
- [14]. H. A. Bethe, “Splitting of Terms in Crystals”, Ann. Phys., **3**, 133, (1929).
- [15]. F. Auzel, “L'auto-extinction de Nd^{3+} : Son mecanisme fondamental et un critere predictif simple pour les materiaux minilaser”, Materials Research Bulletin, **14**, 223, (1979).
- [16]. N. C. Chang, J. B. Gruber, R. P. Leavitt, C. A. Morrison, “Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositive rare earth ions in Y_2O_3 . I. Kramers ions in C_2 sites”, J. Chem. Phys., **76**, 3877, (1982).
- [17]. F. Auzel, O. L. Malta, “A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions : meaning and usefulness”, J. Phys., **44**, 201, (1983).
- [18]. D. E. McCumber, “Theory of Phonon-Terminated Optical Masers”, Phys. Rev., **134**, A299, (1964).

- [19]. A. Ellens, H. Andres, M. L. H. ter Heerdt, R. T. Wegh, A. Meijerink, G. Blasse, "Spectral-line-broadening study of the trivalent lanthanide-ion series. II. The variation of the electron-phonon coupling strength through the series", Phys. Rev. B, **55**, 180, (1997).
- [20]. G. Lei, J. E. Anderson, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, M. T. Murtagh, G. H. Sigel, "Spectroscopic Evaluation of Yb³⁺-Doped Glasses for Optical, Refrigeration", IEEE J. Quantum Electron., **34**, 1839, (1998).
- [21]. C. Kittel, "*Solid State Physics*", Wiley, New York (1986).
- [22]. Ion VASILIEF, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dop'es erbium: spectroscopie et amplification optique", Thèse de Doctorat , Université Claude Bernard - Lyon I, Nr d'ordre 178-2003.
- [23]. J. H. Van Vleck, "The puzzle of rare- earth spectra in solids", J. Phys. Chem., **4**, 67, (1937).
- [24]. L. J. F. Broer, C. J Görter, J. Hoogschagen, "On the intensities and multipole character in the spectra of the rare earth ions", Physica, **11**, 231, (1945).
- [25]. B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", Phys. Rev., **127**, 750, (1962).
- [26]. G. S. Ofelt, "Intensity of crystal spectra of rare-earth ions", J. Chem. Phys., **37**, 511, (1962).
- [27]. C. W. Nielson, G. F. Koster, "Spectroscopic coefficients for Pⁿ, dⁿ, fⁿ configurations", M. I. T. Press, Cambridge, Mass. (1964).
- [28]. D. L. Dexter, "Theory of the optical properties of imperfections in nonmetals", Solid State Phys., **6**, 355, (1958).
- [29]. R. V. Peacock, "The intensities of lanthanide f-f transitions", Struct. Bond., **22**, 83, (1975).
- [30]. W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, "Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ and Yb³⁺", J. Chem. Phys., **42**, 3797, (1965).
- [31]. T. Förster, "Experimental and theoretical investigation of intermolecular transfer of electronic excitation energy", Z. Naturforsch., **4a**, 321, (1949).
- [32]. S. I. Golubov, Yu. V. Konobeev, "Procedure of averaging in the theory of resonance transfer of electron excitation energy", Sov. Phys. Solid State, **13**, 2679, (1972).
- [33]. T. Förster, "Intermolecular energy migration and fluorescence", Ann. Phys. (N. Y) **2**, 55 (1948).
- [34]. N. Bodenschatz, "Electronically resonant optical cross relaxation in YAG: Tb³⁺", J. Luminescence, **47**, 159, (1991).
- [35]. A. I. Burshtein, Sov. Phys. JETP **35**, 198, (1972).
- [36]. V. Lupei, A. Lupei, S. Georgescu, I. Ursu, "Effects of nearest-neighbor pairs on the energy transfer in Nd: YAG", Appl. Phys. Lett., **59**, 905, (1991).

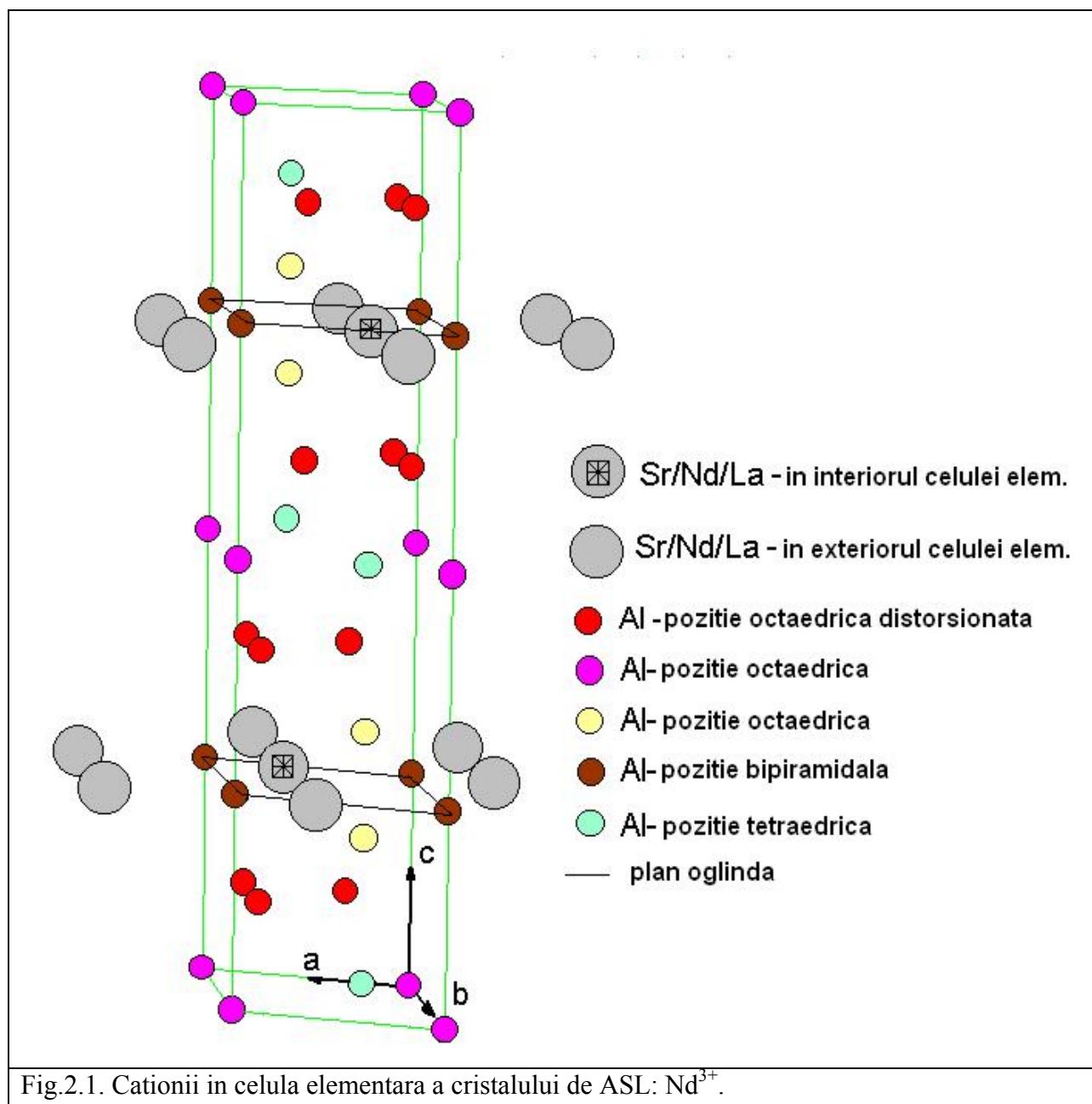
Capitolul 2. Materiale laser selectionate.

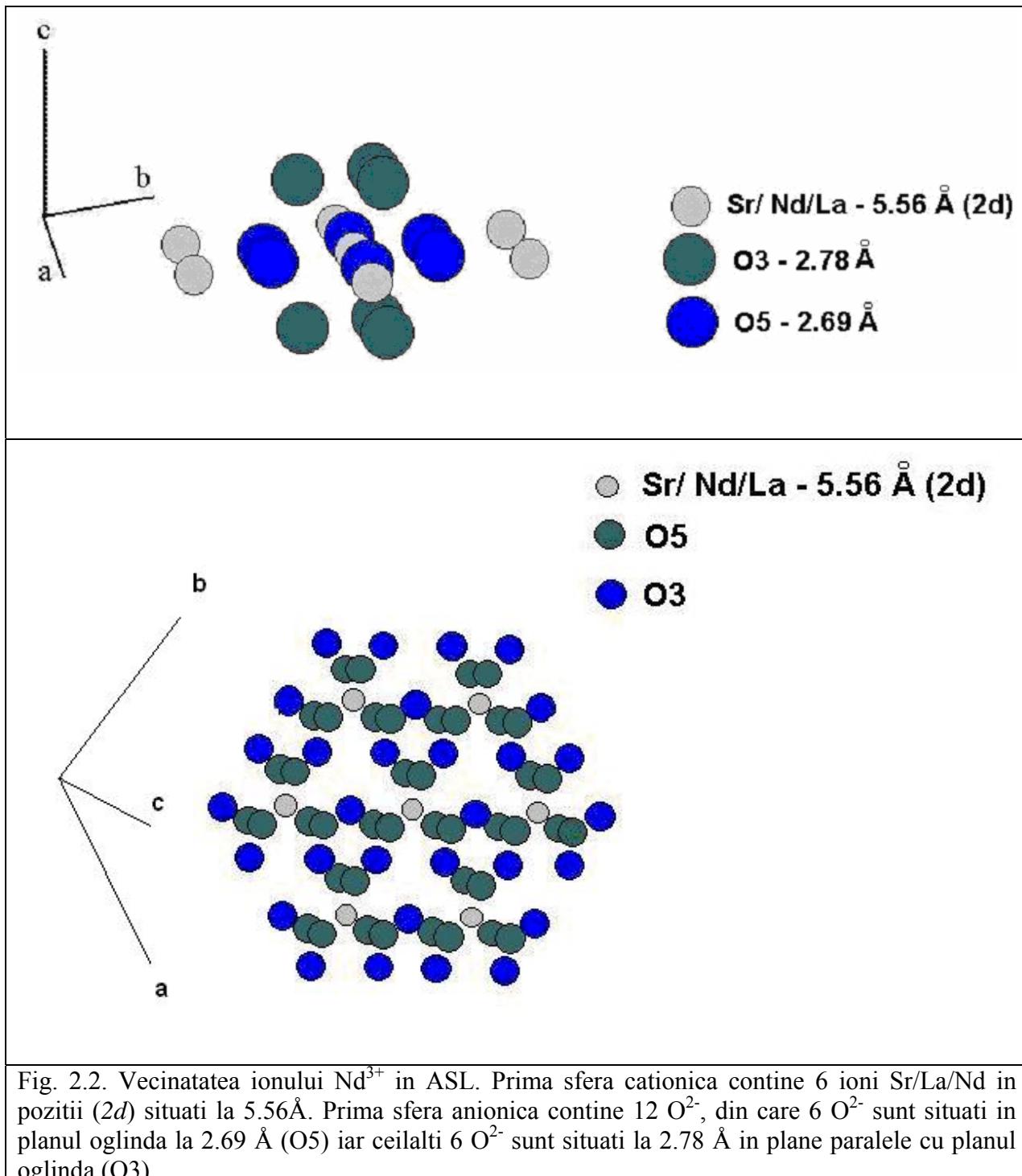
2.1. Cristale laser de tip hexaaluminati de strontiu si lantan dopati cu Nd³⁺ (Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉).

2.1.1. Proprietati fizice si cristalografice.

Cristalele Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉ - Nd: ASL (unde 0 < x < 1 si y ≤ x) sunt cristale partial dezordonate si au structura uniaxiala tipica magnetoplumbitei PbFe₁₂O₁₉ (MP), grup spatial D_{6h}^4 (P6₃/mmc) [1]. Acestea sunt un produs intermediar obtinut prin doparea cu ioni Ln³⁺ (Nd³⁺, La³⁺) si compensarea cu ioni Mg²⁺ a hexaaluminatului de strontiu SrAl₁₂O₁₉ si au ca extreme compusii Sr_{1-x}Nd_xMgAl_{12-x}O₁₉ – ASN [2] si respectiv Nd_yLa_{1-y}MgAl₁₁O₁₉ – LNA [3, 4].

Celula elementara a Nd: ASL (Fig. 2.1) contine doua formule (Z = 2), iar ionii mari Sr²⁺, Ln³⁺ intra in plane oglinda separate prin doua grupuri de tip spinel. Cristalul este uniaxial, cu axa optica perpendiculara pe planele oglinda. Ionii mari Sr²⁺, Ln³⁺ ocupă pozitiile cationice de Pb²⁺ (2d) cu simetrie D_{3h}, in timp ce cationii mai mici Al³⁺ si Mg²⁺ intra in pozitiile de Fe³⁺ ale magnetoplumbitei. Ionii Ln³⁺ pot substitui doar ionii mari Sr²⁺ si au in vecinatatea apropiata 12 O²⁻ (6 O²⁻ in acelasi plan cu Nd³⁺ notati O5 situati la ~2.69 Å si 6 O²⁻ pozitionati in plane paralele, notati O3 situati la ~2.7 Å) (Fig. 2.2). Un ion Nd³⁺ (2d) are primii sase vecini Ln³⁺/Sr²⁺ situati in planul oglinda la 5.56 Å, urmatori sase vecini sunt la 9.62 Å si alti sase vecini situati in apropierea planului oglinda la 11.4 Å. Cele mai apropiate pozitii de Al³⁺ de un ion Nd³⁺ sunt: trei pozitii in planul oglinda la ~3.2 Å in coordinatie bipiramidală de O²⁻, urmate in afara planului oglinda in coordinatie octaedrica de O²⁻ de 6 pozitii Al³⁺ la 3.46 Å, 6 pozitii la 3.47 Å si alte 12 pozitii la 5.26 Å. Datorita densitatii mici de pozitii de Pb²⁺ din magnetoplumbita (~ 3.38×10¹⁹ cm⁻³), pentru eficienta pompajului se poate introduce o concentratie relativ mare de Nd³⁺ limitata insa de extincie.





2.1.2. Metode de crestere a cristalelor de hexaaluminat de strontiu si lantan dopati cu Nd^{3+}

Cristalele de hexaaluminat de strontiu si lantan dopate cu Nd^{3+} sunt oxizi cu temperatura inalta de topire, 1850°C , cu proprietati termice si mecanice bune. Pentru obtinerea acestor cristale au fost testate mai multe metode de crestere, si anume: metoda Verneuil (topire in flacara), topire zonala (floating zone), Czochralski. Prin metoda Verneuil [5] au fost obtinute

cristale de hexaaluminat de lantan dopat cu Nd (LMA) cu axa de crestere este in planul {110}. Acestea prezinta o puternica structura de mozaic dar pe portiuni mai mici (cativa mm²) prezinta calitate cristalina buna. Din pacate, intotdeauna s-au gasit fracturi sau crapaturi in cristalele obtinut prin aceasta metoda. O alta metoda incercata a fost metoda topirii zonale (floating zone) [6] dar cristalele au dimensiuni mici. Monocristale de tip LMA de dimensiuni mari (15 mm diametru si 50 mm lungime) si calitate optica foarte buna au fost obtinute prin metoda Czochralski [7]. Prin metoda Czochralski au fost crescute monocristale laser de tipul hexaaluminat de strontiu dopat cu Nd [8]. Datorita punctului de topire mare al compusului, s-au folosit creuzete de iridiu si atmosfera de azot. Monocristalul ASL cu structura hexagonală a crescut spontan in lungul axei \vec{c} , axa care s-a dovedit optima pentru efectul laser. Investigatiile ulterioare [9] pe cristale de ASL: Nd au evideniat dependente intre tendinta de crestere spontana a cristalelor in lungul axei \vec{c} (directie preferata pentru actiunea laser), topirea congruenta si continutul de strontiu. Continutul ridicat de Sr²⁺ favorizeaza cresterea in lungul axei \vec{c} dar in acelasi timp conduce la topirea ne-congruenta a compusilor.

Procesele de topire si de crestere ale cristalului depind de componitie. S-a aratat ca o concentratie mare de ioni de La³⁺ este benefica pentru calitatea cristalului prin evitarea formarii de faze parazite. De asemenea, ionii La³⁺ au totodata rolul de a dilua continutul de Nd³⁺ in scopul limitarii extintiei emisiei [10, 11].

2.2. Materiale laser ceramice transparente (sesquioxizi Y₂O₃, Sc₂O₃).

2.2.1. Proprietati fizice si cristalografice.

Sesquioxizii (Y₂O₃, Sc₂O₃) sunt materiale refractare (au temperatura de topire peste 2400°C) prezinta duritate mare, conductibilitate termica mare, au indici de refractie cuprinsi intre 1.8 si 2 la 1050 nm. Conductibilitatea termica a Y₂O₃ de 27 W/mK, a fost masurata prima data de Klein si Croft in 1967 [12] insa valoarea acceptata este de 14 W/mK [13], iar Sc₂O₃ are o conductivitate termica in jur de 17W/mK [14]. In tabelul 2.1 sunt summarizate proprietatile caracteristice sesquioxizilor in comparatie cu YAG, cel mai cunoscut material laser.

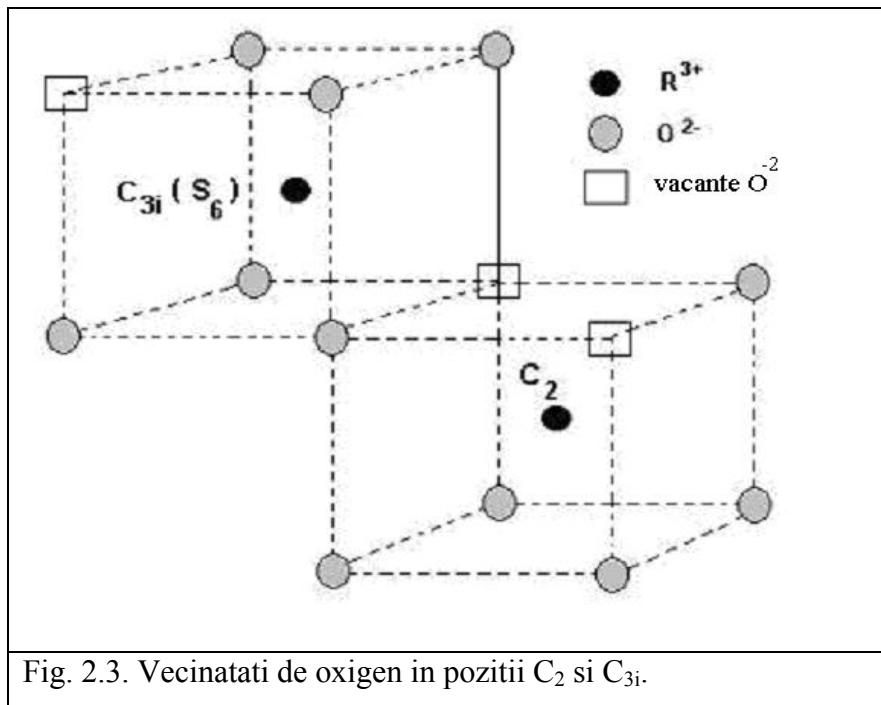
Sesquioxizii pot cristaliza in mai multe tipuri de structuri cristalografice care depind de raza ionului, temperatura sau presiune [15 - 17]. La temperatura camerei, Y₂O₃ si Sc₂O₃ au o structura cubica de tip-C, cunoscuta ca structura de tip bixbit. Structura Sc₂O₃ este stabila pana la topire. Y₂O₃ prezinta o tranzitie de faza catre o structura hexagonală la temperatura inalta, in apropierea punctului de topire (T = 2430°C). Ambii compusi prezinta tranzitii de faza catre o

structura monoclinica de tip-B la presiuni inalte de 25 kbar in cazul Y_2O_3 si respectiv 130 kbar (la 1000 °C) in cazul Sc_2O_3 [17].

Tabel 2.1. Proprietatile fizice ale sesquioxizilor in comparatie cu YAG [17 - 26].

	Sc_2O_3	Y_2O_3	YAG
Dopanti: RE - pamanturi rare TM – metale de tranzitie	RE, TM	RE, TM	RE, TM
Temp. de topire	~ 2430	~2430	1930
Tip Retea	Cubica	Cubica	Cubica
Grup spatial	T_H^7	T_H^7	O_h^{10}
Simetria pozitiilor cationice	$\text{C}_2, \text{C}_{3i}$	$\text{C}_2, \text{C}_{3i}$	$\text{D}_2, \text{C}_{3i}, \text{S}_4$
Numarul de coordonatie	6	6	8; 6; 4
Densitatea pozitiilor cationice de RE [10^{20} cm^{-3}]	335.5	268.7	138
Constanta de retea [\AA] ²	9.844 9.857	10.603 10.602	12.00
Raza ionului inlocuit de RE	0.75	0.90	1.02
Indice de refractie@ 1050nm	1.965	1.89	1.815
Conductivitatea termica nedopat (la 30°C) [W/mK]	17	13.6	11.0
Duritate Moss	<6.8	6.8	8.5

Y_2O_3 si Sc_2O_3 apartin sistemului cubic cu volum centrat, avand grupul spatial $\text{I}\bar{a}3$ (T_H^7) (a = plan de alunecare; acest plan implica o translatie + o reflexie). In structura compusilor, in celula elementara, exista doua tipuri de pozitii cationice, avand simetrie C_2 , respectiv C_{3i} [27, 28]. Celulele elementare contin 16 formule. Dintre cele 32 pozitii cationice, 24 de pozitii au simetrie C_2 cu axa de ordinul 2 orientata paralel la directia $<100>$ a cristalului iar celelalte 8 au simetrie C_{3i} cu axa C_3 orientata pe directia $<111>$. Ambele tipuri de pozitii cationice au in jurul lor cate 6 O^{2-} . Pozitiiile C_2 (pozitii cubice in coordonatie 8) au doua vacante de O^{2-} pe diagonala unei fete a cubului in timp ce pozitiiile C_{3i} au doua vacante de oxigen situate pe o diagonala de volum (Fig. 2.3) [29].



Constantele de retea ale sesquioxizilor sunt in jur de 10\AA si depind de tipul de cation. Densitatile cationice sunt $\sim 3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, foarte mari in comparatie cu densitatile altor cristale cum ar fi YAG, densitatea Sc_2O_3 fiind mai mare decat a Y_2O_3 (tabel 2.1). Valorile ridicate ale densitatilor cationice ofera posibilitatea de incorporare a unor concentratii mari de dopanti.

Ionii de pamanturi rare (RE) dopati in astfel de structuri sunt incorporati in ambele pozitii cationice cu simetrii C_2 respectiv C_{3i} . Pamanturile rare cu raza ionica apropiata de raza cationului substituit, de exemplu Yb^{3+} cu raza 0.87\AA , dopat in Y_2O_3 , Y^{3+} cu raza 0.90\AA si Lu_2O_3 , Lu^{3+} cu raza 0.86 \AA [30], se presupune ca nu deformeaza reteaua. Pe de alta parte, ionul Sc^{3+} are raza ionica mult mai mica, 0.75\AA , ceea ce inseamna ca ionii de RE incorporati in Sc_2O_3 largesc semnificativ reteaua cristalina. Acest lucru conduce la coeficienti de distributie mici si concentratii maxime mici ale dopantilor [31, 32].

Structura sesquioxizilor arata trei tipuri de perechi invecinate de cationi: $\text{C}_2 - \text{C}_2$, $\text{C}_2 - \text{C}_{3i}$ si $\text{C}_{3i} - \text{C}_{3i}$ (Fig. 2.4) [31].

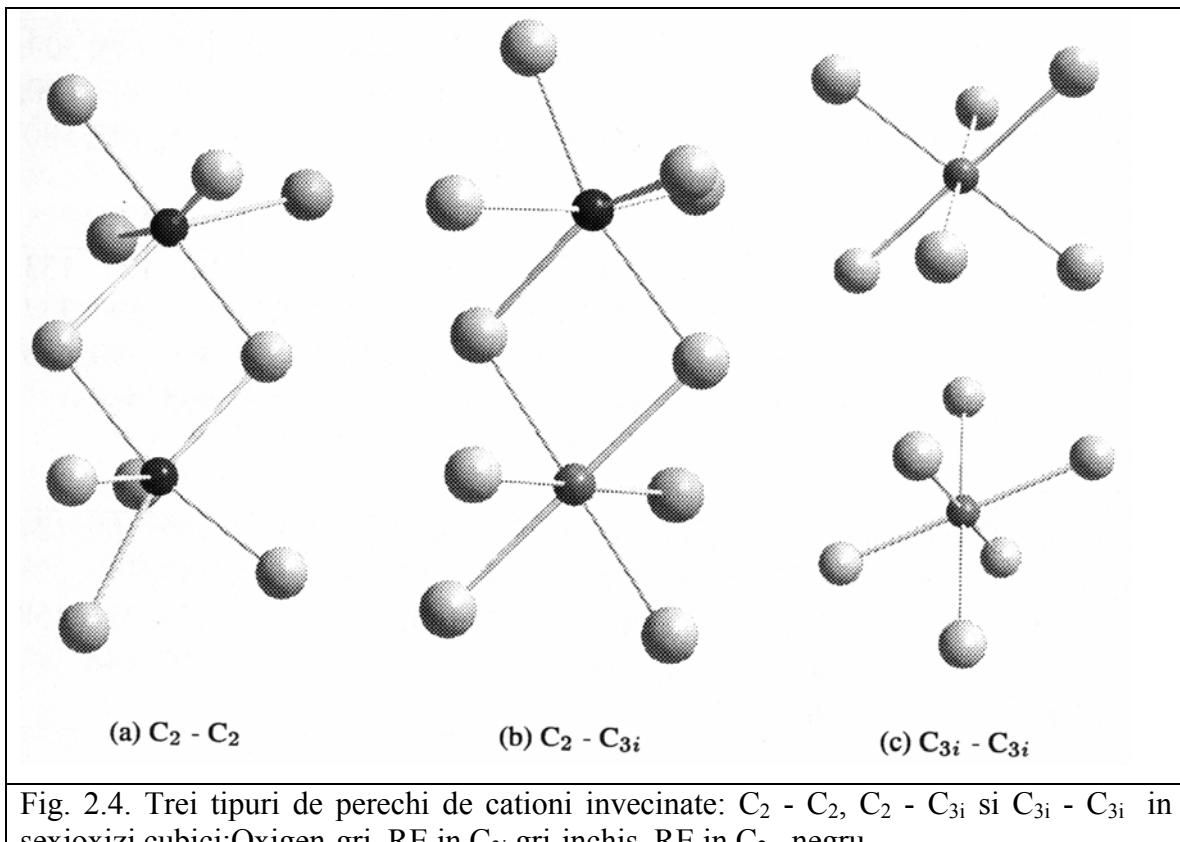


Fig. 2.4. Trei tipuri de perechi de cationi invecinate: C_2 - C_2 , C_2 - C_{3i} și C_{3i} - C_{3i} în sexioxizi cubici: Oxigen-gri, RE în C_{3i} gri-inchis, RE în C_2 - negru.

2.2.2. Metode de obtinere a materialelor Y_2O_3 , Sc_2O_3 .

Cristalele oxidice se pot creste din topitura, vaporii sau solutii. Pentru a se obtine monocristale oxidice de dimensiune si calitatea laser, procesele de crestere din topitura sunt cele mai potrivite. Datorita punctului de topire foarte ridicat al sesquioxizilor ($T_{top} = 2430^{\circ}\text{C}$), trebuie acordata o atentie deosebita creuzetelor ce contin topitura precum si materialelor izolatoare folosite.

Metodele de crestere testate pentru obtinerea unor cristale de Y_2O_3 si Sc_2O_3 de calitate buna sunt: tehnica topirii cu laserul (laser heated pedestal technique) [33], tehnica Nacken-Kyropulos in creuzete de Reniu [14], Verneuil [18], metoda prin flux [34], topire zonala (floating-zone) [35], Bridgman [31] si Czochralski [13].

Cristalele obtinute prin metoda Verneuil sunt cristale puternic tensionate iar posibilitatea de a prezenta inclusiuni este foarte mare. De aceea este foarte complicat de obtinut monocristale mari de calitate optica buna. Primele operatii laser au fost efectuate pe cristale obtinute prin aceasta metoda, iar primele lucrari publicate privind obtinerea efectului laser in sesquioxizi au fost pe Eu: Y_2O_3 (Chang in 1963 [36]) si Nd: Y_2O_3 (Hoskins si Soffer in 1964 [37]).

Metoda Bridgman presupune trecerea cruzetului printr-un gradient de temperatura astfel incat mijlocul fundului este cel mai rece punct al sistemului. Creuzetele folosite in aceasta metoda au de obicei forma conica. Prin aceasta metoda s-au obtinut cristale de sesquioxizi de cativa cm^3 [38].

Metoda Czochralski este cea mai cunoscuta metoda de crestere a monocristalelor. Prin tehnica Czochralski [13] au fost crescute cristale cu calitati optice foarte bune pentru investigatii spectroscopice si teste laser, dar de dimensiuni reduse ca urmare a gradientilor de temperatura nepotriviti.

Cercetarile din ultimii ani [39 - 41] privind realizarea de medii active laser alternative, capabile sa substituie materialele monocristaline sau chiar sa extinda posibilitatile oferite de acestea, au fost mult intensificate. Pentru materialele si procesele laser in care orientarea cristalografica in raport cu directiile de pompaj sau emisie laser nu are efect, perspective deosebite prezinta materialele policristaline (ceramici) transparente cu absorbtie si difuzie reziduala foarte redusa.

Tehnicile ceramice pot viza o varietate foarte mare de materiale: metale, aliaje, materiale cu proprietati termice sau mecanice deosebite etc. Pentru foarte multe dintre aceste materiale tehnice ceramice permit inlocuirea unor tehnologii costisitoare, bazate pe topirea materialului sau pe prelucrari mecanice dificile, prin tehnologii mult sub punctul de topire si care permit obtinerea directa de componente sau foarte aproape de forma finala. Aceste tehnici au demonstrat o serie de avantaje: versatilitate compozitionala sporita, fara restrictiile termochimice legate de starea lichida (topitura), productivitate foarte inalta, reproductibilitate in ce priveste calitatile produsului, consum redus de energie, realizarea de corpuri omogene de dimensiuni mari, grad inalt de utilizare a materiei prime, nu necesita utilaje tehnologice deosebit de complexe sau componente tehnologice speciale (creuzete pentru topire, materiale izolatoare pentru temperaturi foarte inalte, gaze de mare puritate etc), grad foarte redus de poluare a mediului si cost de productie scazut.

Realizarea de ceramici transparente necesare in laseri, ce ar putea exploata aceste avantaje generale, presupune eliminarea sau reducerea factorilor ce perturba calitatea optica, si anume marimea zonelor de interfata si dimensiunile si concentratia porilor. Ceramicile laser transparente sunt in esenta corpuri policristalini, compuse din cristalite cu orientari aleatorii, in contact strans unele cu altele. Fiecare cristalit are structura cristalografica de baza a compusului; totusi, la suprafata cristalitelor pot apare abateri sau distorsiuni structurale, in primul rand datorita imposibilitatii de conservare a structurii regulate a vecinatatilor anionice si cationice. Datorita acestor diferente structurale locale, interactiile cu campul cristalin al ionilor dopanti pot

diferi si sa apara o distributie de centri optici, care uneori poate fi rezolvata spectral. De asemenea, prezenta acestui strat poate conduce la difuzia luminii. Din acest motiv, este foarte important ca straturile defecte de la suprafata cristalitelor, care sunt in acelasi timp straturi de interfata intre granule, sa aiba o extindere cat mai mica. Un rol negativ il pot juca si spatiile libere intre cristalite care pot conduce la difuzia luminii.

Materialele laser vizate sunt in special oxizi simpli sau complecsi, cu simetrie cubica, dopati cu ioni laser din grupa pamanturilor rare. Aceste compusi trebuie sa aiba in compositie cationi cu raza ionica mare ce pot fi substituiti de ionii trivalenti de pamanturi rare. Dintre oxizii simpli se detaseaza in sfera de interes sesquioxizii cubici Ln_2O_3 , unde $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu sau Sc}$, iar dintre oxizii complecsi prezinta interes granatii $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, cu $\text{A}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{B}=\text{Al}, \text{Ga, Sc si C=Al, Ga}$. Desi au simetrie cubica, aceste materiale ofera pentru substitutie cu ioni activi laser pozitii cationice de joasa simetrie, care permit tranzitii de dipol electric intre nivelele de energie ale configuratiei electronice fundamentale. Ambele tipuri de compusi au punct de topire foarte ridicat, granatii in zona $1950-2000^\circ\text{C}$, iar sesquioxizii in zona $2300-2430^\circ\text{C}$. Prin urmare, cristale de granati de inalta calitate si de dimensiuni corespunzatoare aplicatiilor in domeniul laserilor pot fi crescute prin metoda Czochralski (tragere din topitura) in creuzete de iridiu ($T_{\text{top}} \sim 2410^\circ\text{C}$). In ce priveste sesquioxizii cubici, punctul lor de topire este foarte apropiat de cel al iridiului, astfel incat nu se pot utiliza creuzete din acest material. Dificultatile de control a cresterii cristalelor, cuplate cu coeficientul de incorporare mic al dopantului (0.18 pentru Nd: YAG si 0.03 pentru Nd: Sc_2O_3), fac ca uneori dimensiunile cristalelor sa fie reduse, in special pentru Sc_2O_3 , [14, 42] iar dopajul sa fie neuniform si limitat la concentratii modeste ($\sim 1.5\%$ pentru Nd: YAG si 0.12% pentru Nd: Sc_2O_3). In consecinta, daca in cazul granatilor utilizarea tehnicilor ceramice este o alternativa pentru monocristalele crescute din topitura, in cazul sesquioxizilor cubici tehnica ceramicilor este singura ce prezinta potential real pentru realizarea de materiale laser.

Desi primele incercari dateaza de patru decenii [43], ele au fost abandonate, datorita calitatii optice (transparentei) insuficiente. In anul 1995 [44 - 46] au fost realizate ceramici transparente din granati (YAG) cu proprietati mecanice, termice sau optice similare monocristalelor. Cercetarile [47] au aratat ca ceramicile Nd: YAG devin transparente numai cand dimensiunile granulelor ajung in domeniul micronilor dar au lasat deschise probleme esentiale privind efectul acestora asupra proprietatilor spectroscopice sau optice.

Recent, au fost realizate si ceramici transparente de sesquioxizi, in special Y_2O_3 dopat cu Yb sau Nd [48, 49]. Desi stadiul de realizare si caracterizare al ceramicilor de sesquioxizi este mult inferior celui pentru granati, s-au obtinut rezultate privind emisia laser a Yb: Sc_2O_3 [48]

precum si cresterea eficientei de emisie a Yb prin codoparea cu Nd in sistemul Yb, Nd: Sc₂O₃ ceramic transparent [50].

In prezent exista doua metode principale de fabricare a ceramicilor transparente, ce difera esential prin metoda de fabricare a materialului sinterizabil:

- *Tehnici bazate pe sinteza materialului sinterizabil in stare solida:* sinteza implica amestecul intim in stare solida al oxizilor componenti urmat de un pretratament termic pentru formarea compusului in forma chimica finala, iar compactizarea se face prin comprimare isostatica, urmata de sinterizarea in vid la temperatura inalta pentru cristalizarea granulelor;
- *Tehnici bazate pe sinteza in stare lichida,* cu doua variante principale:
 - Varianta *precipitare-calcinare*, care implica: (i) sinteza prin reactii chimice in stare lichida (solutie) a unui compus precursor (sulfat, azotat etc) complex ce incorporeaza omogen toti cationii compusului final; (ii) precipitarea compusului precursor; (iii) calcinarea pentru reducerea la starea de oxid, cu eliminarea gruparilor volatile; (iv) compactizarea materialului prin comprimare la presiune uniaxiala relativ scazuta; sinterizarea prin incalzire in vid la temperaturi cu cca 25-30% sub punctul de topire (2400⁰C);
 - Varianta de *sinteza prin combustie*: (i) sinteza in stare lichida a compusului precursor impreuna cu un compus combustibil; (ii) evaporarea solutiei; (iii) combustie pentru reducerea la starea de oxid; (iv) compactizare; (v) sinterizare.

Metoda reactiei in stare solida a materialului presinterizat [44 - 46] presupune ca materialele necesare realizarii ceramicelor sa fie ultra pure, sub forma de pulbere cu particule ce au dimensiuni de cativa microni. Pulberile se amesteca cu o solutie de 1 % ortosilicat de tetraetil, dupa care se pun intr-o moara in care se amesteca timp de 12 h. Materialul rezultat se usuca prin metoda spray rezultand astfel particule sferice cu un diametru < 100 µm. Acestea sunt apoi presate izostatic (140 MPa) in discuri cu diametre de 16-20 mm, dupa care sunt sinterizate la temperaturi de 1750 ⁰C timp de 20 h in vid (1.3×10^{-3} Pa). Astfel, rezulta un material transparent dar policristalin. Granulele monocristaline continute sunt de ordinul a zeci de microni, iar calitatea optica este determinata de dimensiunile granitelor granulei si de numarul si dimensiunile porilor.

Incercarile precedente au aratat ca ceramicile devin transparente numai peste o anumita dimensiune a cristalitelor. Cresterea dimensiunii cristalitelor are doua efecte foarte importante: ea permite o mai buna impachetare, cu reducerea dimensiunilor si concentratiei porilor si in acelasi timp reduce raportul intre suprafata si volumul granulelor, diminuand proportia de pozitii defective de la suprafata acestora in raport cu pozitiile perfecte cristalografic din interiorul

granulelor. În același timp, ea poate anula o serie de avantaje legate de controlul prin dimensiune a proprietăților radiative și neradiative.

Referinte

- [1]. R. W. G. Wickoff, “*Crystal structure*”, Vol. 3 Inorganic Compounds (Interscience Publishers Inc.) 1965.
- [2]. S. Alablanche, A. Kahn-Harari, J. Thery, B. Viana, D. Vivien, J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, “Structural and optical properties of calcium neodymium hexaaluminates single crystals, potential laser materials”, *J. Solid State Chem.*, **98**, 105, (1992).
- [3]. D. Saber, J. Dexpert-Ghys, P. Caro, A. M. Lejus, D. Vivien, “Analysis and simulation of optical and magnetic properties of lanthanide aluminates $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln} = \text{La}/\text{Nd}, \text{La}/\text{Eu}, \text{Pr}$) with magnetoplumbite-like structure”, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5648, (1985).
- [4]. L. D. Schearer, M. Leduc, D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, “LNA - A new CW Nd laser tunable around 1.05 and 1.08 μm ”, *IEEE J Quantum Electron.*, **22**, 713, (1986).
- [5]. D. Saber, A.M. Lejus, “Elaboration and characterization of lanthanide aluminate single crystals with the formula $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ”, *Materials Research Bulletin*, **16**, 1325, (1981).
- [6]. A. Kahn, A. M. Lejus, M. Madsac, J. Thery, D. Vivien, J. C. Brenier, “Preparation, structure, optical and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystalas ($\text{LnMAl}_{11}\text{O}_{19}$)”, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6864, (1981).
- [7]. D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, R. Collongues, J. J. Aubert, R. Montcorgé, F. Auzel, C. R. Acad. Sci, **298**, 195, (1984).
- [8]. S. Alablanche, R. Collongues, M. Leduc, A. Minevielle, J. Thery, D. Vivien, “Tunable lesor effect in ASN a neodymium activated strontium magnesium aluminate”, *J. Phys. IV*, **C7**, 275, (1991).
- [9]. V. Delacarte, J. Thery, J. M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon, “Neodymuim-Doped Strontium Lanthanum Aluminate: Crystal Growth and Laser Properties under Diode Pumping”, *OSA Proc. on Adv. Solid State Lasers*, **24**, 123, (1995).
- [10]. V. Delacarte, J. Thery, D. Vivien, “Influence of composition on the fluorescence-spectra and fluorescence decay profiles of Nd^{3+} in the laser material ASN (aluminate of strontium-neodymium)”, *J. de Phys.(Paris) IV*, **C4**, 361, (1994).
- [11]. V. Delacarte, J. Thery, D. Vivien, “Optical fluorescence and fluorescence dynamics of Nd^{3+} in $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ (ASL-Nd)”, *J. Luminescence*, **62**, 237, (1994).
- [12]. P. H. Klein, W. J. Croft, “Thermal Conductivity, Diffusivity, and Expansion of Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and LaF_3 in the Range 77–300 K”, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1603, (1967).
- [13]. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Peterman, G. Huber, “Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+} -doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 ”, *Ceramics International*, **26**, 589, (2000).

- [14]. K. Peterman, L. Fornasiero, E. Mix, V. Perters, "High melting sesquioxides: crystal growth, spectroscopy, and laser experiments", Optical Materials, **19**, 67, (2002).
- [15]. H. R. Hoekstra, "Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at High Pressure", Inorg. Chem. **5**, 754, (1966).
- [16]. R. S. Roth, S. J. Schneider, "Phase Equilibria in Systems Involving the Rare Earth Oxides. Part I. Polymorphism of the Oxides of the Trivalent Rare Earth Ions", J. Reaserch NBS **64A**, 309, (1960).
- [17]. E. Pietsch, "*Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*", volume Seltenerdelemente Teil C1, editor Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 8th edition (1974).
- [18]. C. Bárta, F. Petru, B. Hájek, "Über die Darstellung des Einkristalls von Scandiumoxyd", Die Naturwissenschaften, **45**, 36, (1957).
- [19]. J. P. Hurrel, S. P. S. Porto, I. F. Chang, S. S. Mitra and R. P. Bauman, "Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet", Phys. Rev., **173**, 851, (1968).
- [20]. A. A. Kaminskii, "Laser Crystals; Their Physics and Properties", Springer Verlag, second edition (1990).
- [21]. K. Lisak, W. Hohenauer, "Thermophysikalische Charakterisierung von Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb (3 %): Lu_2O_3 und Nd (0,5 %): Lu_2O_3 ", Ergebnisbericht zu Auftrag, **81-98**, Seibersdorf, Austrian Research Centers (1998).
- [22]. K. Lisak, W. Hohenauer, "Thermophysikalische Charakterisierung von YAG Kristallen", Ergebnisbericht zu Auftrag, **87-98**, Seibersdorf, Austrian Research Centers (1998).
- [23]. N. T. McDevitt, A. D. Davidson, "Infrared Lattice Spectra of Cubic Rare Earth Oxides in the Region 700 to 50 cm^{-1} ", J. Opt. Soc. Am., **56**, 636, (1966).
- [24]. Y. Nigara, "Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide", Jap. J. Appl. Phys., **7**, 404, (1968).
- [25]. M. J. Weber, "*Lasers and Masers In CRC Handbook of Laser Science and Technology*", Vol. **1**, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1982).
- [26]. G. Winkler, "*Magnetic Garnets*", F. Veiweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig (1980).
- [27]. M. Mandel, "Paramagnetic resonance of Yb^{3+} in yttrium oxide", Appl. Phys. Lett., **2**, 197, (1963).
- [28]. H. Forest, G. Ban, "Evidence for Eu^{+3} Emission from Two Symmetry Sites in Y_2O_3 : Eu^{+3} ", J. Electrochem. Soc., **116**, 474, (1969).
- [29]. G. Schnaack, J. A. Konigstein, "Phonon and Electron Raman Spectra of Cubic Rare-Earth Oxides and Isomorphous Ytrrium Oxide", J. Opt. Soc. Am., **60**, 1110, (1970).

- [30]. R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica, A32*, 751, (1976).
- [31]. V. Peters, “Spektroskopie und Lasereigenschaften Erbium- und Praseodym-dotierter Hochschmelzender Oxide”, Master’s thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany (1998).
- [32]. L. Fornasiero, “Nd³⁺- und Tm³⁺-Dotierte Sesquioxide”, Ph. D. thesis, Institute of Laser-Physics, Univ. Hamburg, (1999).
- [33]. B. Bernier, G. Boulon, “Laser heated pedestal growth and spectroscopic investigations of Nd³⁺-doped Gd₂O₃ single crystal fibres”, *J. Luminescence, 82*, 285, (1999).
- [34]. C Changkang, B. M. Wanklyn, P. Ramasamy, “The flux growth of scandium oxide crystals”, *J. Crystal Growth, 104*, 672, (1990).
- [35]. D. B. Gasson, D. S. Cockayne, “Oxide crystal growth using gas lasers”, *J. Mater. Sci., 5*, 100, (1970).
- [36]. N. C. Chang, “Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide”, *J. Appl. Phys., 34*, 3500, (1963).
- [37]. R. H. Hoskins, B. H. Soffer, “Stimulated Emission from Y₂O₃: Nd³⁺”, *Appl. Phys. Lett., 4*, 22, (1964).
- [38]. K. Petermann, G. Huber, L. Fornasiero, S. Kuch, E. Mix, V. Peters, S.A. Basun, “Rare-earth-doped sesquioxides”, *J. Luminescence, 87-89*, 973, (2000).
- [39]. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd: YAG Ceramics for Solid-State Lasers”, *J. Am. Ceram. Soc., 78*, 1033, (1995).
- [40]. A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida, “Synthesis of Nd³⁺, Cr³⁺-codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers”, *J. Am. Ceram. Soc., 78*, 2545, (1995).
- [41]. A. Ikesue, K. Yoshida, T. Yamamoto, I. Yamaga, “Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd: YAG Laser”, *J. Am. Ceram. Soc., 80*, 1517, (1997).
- [42]. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, “New Oxide Crystals for Solid State Lasers”, *Cryst. Res. Technol., 34*, 25, (1999).
- [43]. S. E. Hatch, W. F. Parsons, R. J. Weagley, “Hot-pressed polycrystalline CaF₂: Dy²⁺ laser”, *Appl. Phys. Lett., 5*, 153, (1964).
- [44]. A. Ikesue, “Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method”, *J. Am. Ceram. Soc., 78*, 225, (1995).
- [45]. J. Lu, “Optical Properties and Highly Efficient Laser Oscillation of Nd: YAG Ceramics”, *Appl. Phys. B71*, 469, (2000).

- [46]. Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, “Low-Temperature Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics without Additives”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 961, (2000).
- [47]. D. Hreniak, W. Strek “Synthesis and optical properties of Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nanoceramics”, *J. Alloys Comp.*, **341**, 183, (2002).
- [48]. J. Lu, J. F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, “Yb³⁺: Sc₂O₃ ceramic laser”, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1101, (2003).
- [49]. J. Kong, J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, D. Y. Tang, D. Y. Shen, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, “Diode-pumped Yb:Y₂O₃ ceramic laser”, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2556, (2003).
- [50]. V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, “Efficient sensitisation of Yb³⁺ emission by Nd³⁺ in Sc₂O₃ transparent ceramics”, *SPIE*, **6054**, 60540E, (2005).

Capitolul 3. Metode de investigare spectroscopică.

Metodele de investigare spectroscopică utilizate sunt: absorbtie la temperatura camerei (300K) si la temperaturi joase (10 - 15 K), emisie si cinetica emisiei.

3.1. Spectre de absorbtie.

Cand un fascicol de lumina de intensitate I trece printr-un mediu absorbant de grosime d , intensitatea descreste conform legii Lambert-Beer:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1)$$

unde α = coeficient de absorbtie, I_0 este intensitatea incidenta, λ lungimea de unda.

Coeficientul de absorbtie α poate fi calculat din intensitatea transmisa in mediu $I(\lambda)$ si intensitatea incidenta $I_0(\lambda)$ astfel:

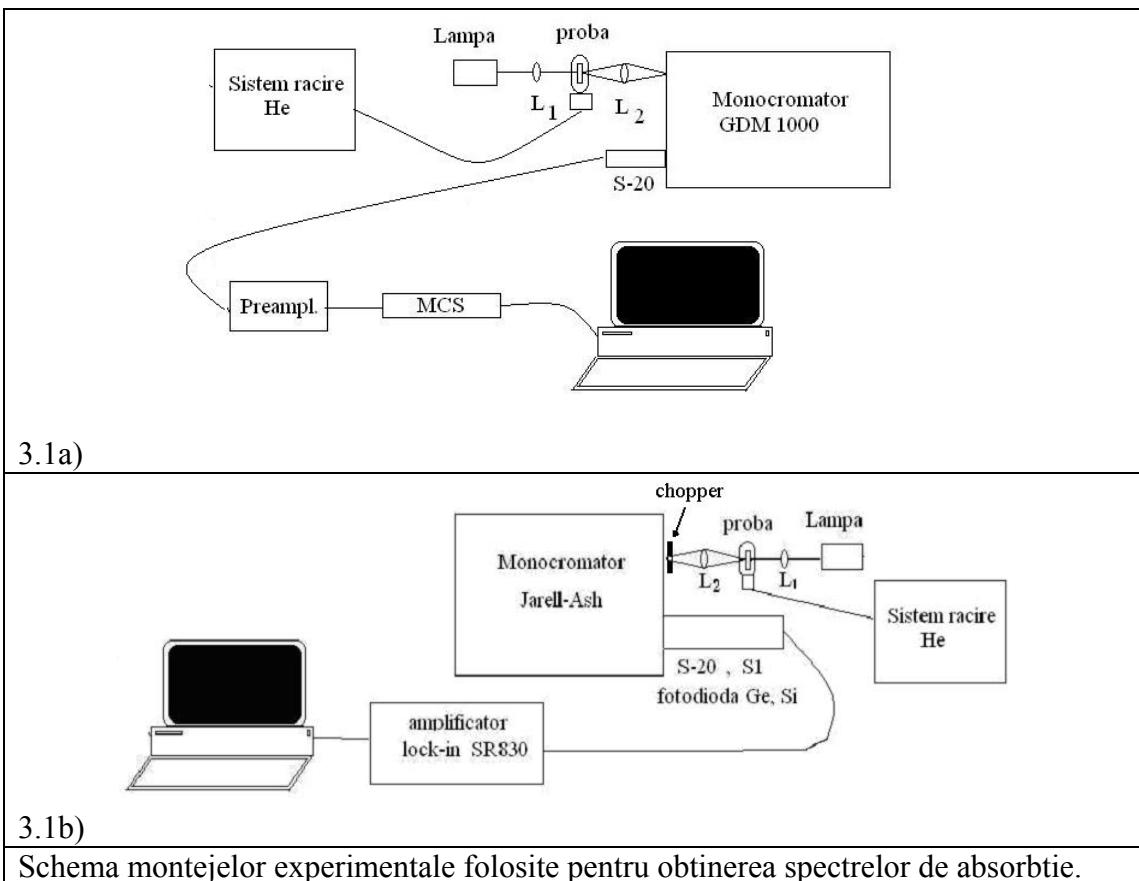
$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{d} \quad (2)$$

Sectiunea eficace de absorbtie σ_{abs} poate fi calculata folosind concentratia dopantului n_D :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{n_D} \quad (3)$$

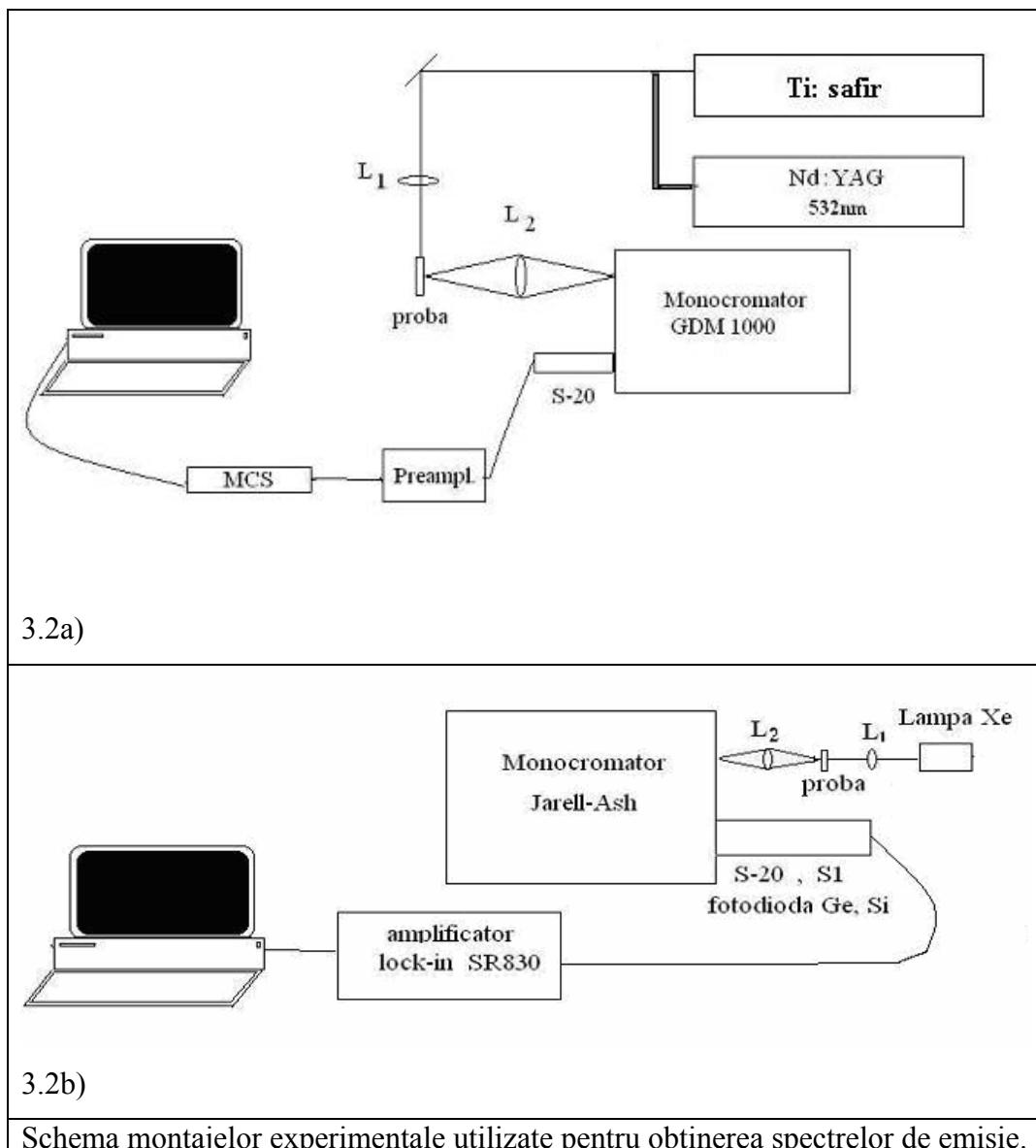
Spectrele de absorbtie de pe nivelul fundamental au fost masurate la temperatura camerei (300 K) si la temperaturi joase (10 – 15 K). S-au folosit doua montaje experimentale. Montajul din figura 3.1a. a fost compus dintr-un monocromator GDM-1000 cu lungime de 1m, cu rezolutie de $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$ cu domeniu de masura $10000 \div 35000 \text{ cm}^{-1}$, controlat de computer, un fotomultiplicator cu sensibilitate spectrala S-20 (cu raspuns spectral pentru UV-VIS) in regim de foton counting si un sistem de detectie de tip analizor multicanal (Turbo-MCS). Pentru temperaturi joase; s-a utilizat un sistem de recire cu He circuit inchis Displex Air Products. Pentru masurarea nivelerelor de energie cuprinse in domeniul $6000 \div 11000 \text{ cm}^{-1}$ s-a folosit un al doilea montaj (Fig.3.1b) compus dintr-un

monocromator Jarell-Ash cu lungime de 1m, cu rezolutie de $8\text{\AA}/1\text{ mm fanta}$, ca detectori s-au utilizat fotodiode cu Ge sau Si, fotomultiplicatori S-20 si S-1 (cu domeniu spectral extins spre IR), un amplificator lock-in SR830 controlat de un computer. Pentru obtinerea temperaturilor joase pana la 10K s-a utilizat un sistem de racire cu circuit inchis cu He model ARS-2HW Compressor. Ca sursa de pompaj s-a folosit lampa cu tungsten-halogen.



3.2. Spectre de emisie.

Masuratorile de emisie au fost facute la temperatura camerei si la temperaturi joase (10-15 K) cu excitare laser sau cu lampa. In cazul excitarii cu laser s-a utilizat un laser Ti: safir (Solar II LF 117) sau armonica a doua a unui laser YAG: Nd. Fluorescenta probelor a fost analizata cu ajutorul montajului din figura 3.2a.



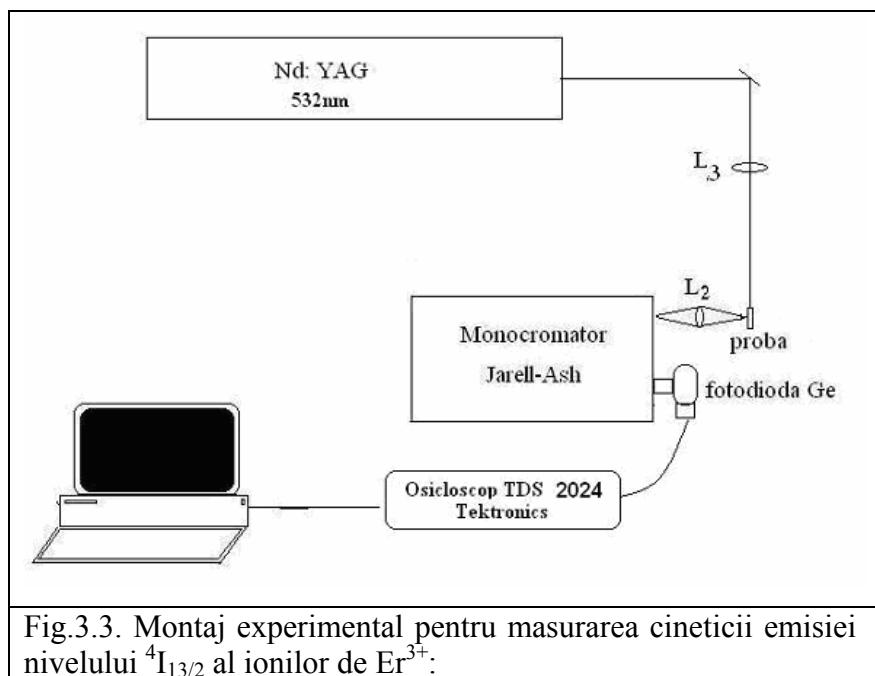
Pentru determinarea pozitiei nivelerelor de energie cuprinse in domeniul spectral $6000 \div 11000\text{cm}^{-1}$ s-a utilizat montajul din figura 3.2b. Ca sursa de pompaj s-a folosit lampa cu Xe.

Montajele prezentate permit varierea a doi parametrii de lucru, si anume: lungimea de unda (energia) fluorescentei cu ajutorul monocromatorului si lungimea de unda a laserului cu Ti: safir. Astfel, daca variem numai lungimea de unda a fluorescentei obtinem spectrul de fluorescenta, iar daca variem lungimea de unda a laserului Ti: safir obtinem spectrul de excitatie.

3.3. Cinetica emisiei.

Cinetica emisiei nivelelor metastabile ale ionilor RE^{3+} studiați a fost măsurată la temperatură camerei folosind ca sursă de pompaj armonică a două a laserului YAG: Nd. Măsurările au fost realizate cu ajutorul montajului din figura 3.2a, compus dintr-un monocromator GDM -1000, controlat de computer, un fotomultiplicator S20 (cu răspuns spectral pentru UV-VIS) în regim de foton counting și un sistem de detectie de tip analizor multicanal (Turbo-MCS).

Timpul de viață al nivelului $^4\text{I}_{13/2}$ al ionilor Er^{3+} a fost determinat cu ajutorul montajului din figura 3.3, compus din: laser YAG: Nd ca sursă de pompaj, monocromator Jarell-Ash, fotodioda cu Ge pentru detectarea semnalului și un osciloscop Tektronics TDS 2024 legat la computer. Osciloscopul este prevăzut cu placă de achiziție a datelor, care apoi sunt prelucrate cu ajutorul unui program.



Măsurările spectroscopice de înaltă rezoluție s-au efectuat în Laboratorul de Electronica Cuantica a Solidului (ECS) din cadrul Institutului Național de Fizica Laserilor, Plasmei, și Radiatiei (INFLPR), Magurele, București și în Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP al ENSCP, CNRS - UMR 7574, Paris, Franța).

Capitolul 4. Rezultate.

4.I. Efecte de compozitie si structura in emisia ionului Nd^{3+} .

4.I.1. Nd dopat in cristale de hexaaluminati de strontiu si lantan ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$).

Nd^{3+} , ca ion RE activ in cristale laser, este cunoscut ca avand emisii laser la $\sim 1.06 \mu\text{m}$ ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) si $\sim 1.3 \mu\text{m}$ ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) in sistemele cu patru nivele si in domeniul $0.9 \mu\text{m}$ ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) functionand in sistem de quasi-trei nivele.

In ultimii ani se studiaza intens posibilitatea de extindere a domeniilor de lungimi de unda de emisie a laserilor cu solid pompati cu diode laser in domeniile spectrale vizibil si ultraviolet. In particular, laserii cu emisie in albastru prezinta un interes deosebit. O modalitate foarte promitatoare de a obtine laseri in acest domeniu spectral este dublarea frecventei de emisie in domeniul 900-950 nm (infrarosul - I.R. apropiat) a Nd^{3+} , tranzitia $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Emisie laser eficienta pentru aceasta tranzitie a fost obtinuta in materiale laser cum sunt: Nd: YAG (946 nm) [1], Nd: YVO₄ (915 nm) [2], Nd: GdVO₄ (912 nm) [3], etc. Totusi, in cazul unor aplicatii, lungimea de unda in albastru obtinuta prin dublarea acestor emisii din I.R. apropiat este inca mare; in plus, raportul de ramificare pentru emisia pe nivelul fundamental $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ in sistem quasi-trei nivele este prea mic fata de cel pentru emisia laser in domeniu 1 μm pentru tranzitia $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ pentru aceste sisteme. Acest lucru stimuleaza identificarea de noi materiale laser capabile sa prezinte emisie in sistem quasi-trei nivele la lungime de unda mai scurta si un raport de ramificare mai mare pentru aceasta emisie.

Extinderea domeniului de emisie in I.R. apropiat si, implicit, in albastru, poate fi obtinuta utilizand sisteme gazda dopate cu Nd^{3+} in care nivelul $^4\text{F}_{3/2}$ este situat la energii mari. Totodata, pentru a se realiza un transfer eficient de la dioda laser la mediul activ, este necesara o cat mai buna suprapunere a domeniului de emisie al diodei cu benzile de absorbtie ale ionului activ laser. Datorita faptului ca in cazul pamanturilor rare liniile spectrale sunt relativ inguste, trebuie gasite solutii pentru largirea acestora. In acest scop, una dintre solutii este utilizarea unor sisteme cristaline cu structura partial dezordonata. O clasa foarte interesanta de cristale cu structura partial dezordonata este cea a hexaluminatilor de strontiu si lantan dopate cu Nd^{3+} ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ - Nd: ASL). O deplasare mare catre energii mai mari a nivelului $^4\text{F}_{3/2}$ pentru ionii Nd^{3+} a fost observata in cristalele de Nd: ASL. In acest cristal a fost raportata emisie laser la 900 nm [4] a Nd^{3+} in urma

pompajului cu laser Ti-safir la lungimea de unda de 790 nm. Aceasta este cea mai scurta lungime de unda pentru emisie laser obtinuta in materiale dopate cu Nd^{3+} (la temperatura camerei in regim continuu). De asemenea, in cristalul Nd: ASL a fost obtinuta si emisie laser eficienta in domeniul $1\mu\text{m}$ (corespunzator tranzitiei $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) la pompaj cu dioda laser [5].

Investigatiile anterioare pe cristale de Nd: ASL au fost dedicate gasirii compozitiei optime in urma careia sa se obtina o topire congruenta a compusilor, dar, in acelasi timp, sa se evite extictia emisiei datorata concentratiei mari de Nd^{3+} ; de asemenea cristalele au fost studiate din punct de vedere structural, spectroscopic si testate ca materiale laser [4 – 7].

Datele spectroscopice si de emisie laser pentru Nd: ASL au fost interpretate intr-un model cu un singur centru ale carui proprietati spectrale se schimba cu compozitia [6 - 8]. Argumentele principale pentru acest model cu un singur centru au fost existenta unei singure linii in tranzitie $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ la 10 K pentru probe cu $y \leq 0.2$ [6] si a unui spectru EPR uniaxial [9] raportat pentru un cristal cu structura asemanatoare dar cu ioni de Ca^{2+} in loc de ioni Sr^{2+} . Totusi, prezenta ionilor aliovalenti de Ln^{3+} (La^{3+} sau Nd^{3+}) in pozitii de Sr^{2+} si compensarea de sarcina cu ioni Mg^{2+} in pozitiile cationice de Al^{3+} trivalent, ridica problema unui posibil camp de perturbatie indus ionilor de Nd^{3+} , care sa determine existenta unei varietati de pozitii neechivalente de Nd^{3+} cu un spectru optic diferit.

In subcapitolul 4.I sunt prezentate caracterizarea structurala a cristalelor de Nd: ASL si rezultatele privind existenta structurii de centri neechivalenți in cristalele de Nd: ASL obtinute in urma investigatiilor spectroscopice de absorbtie si emisie optica de inalta rezolutie si de cinetica a emisiei. Dispunand de un domeniu de variatie destul de larg pentru parametrii x si y ($0 < x < 1$ si $y \leq x$), cristalele $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ favorizeaza aparitia centrilor neechivalenți de Nd (cu proprietati spectrale diferite) functie de compozitia cristalelor, influentand astfel proprietatile laser ale acestor materiale. Atat in aceste cristale cat si in compusi asemanatori, problema structurii cu mai multi centri nu a fost inca lamurita, dependenta de compozitie a emisiei si absorbtiei sugerand totusi o structura cu mai multi centri neechivalenți.

Primele investigatii optice de inalta rezolutie au raportat rezultate referitoare la existenta unei structuri de doi centri ai Nd^{3+} in cristalele Nd: ASL [10], cum se sugera si pe baza datelor RES noi [11]. Problema structurii centrilor, dependenta de compozitie, spectrele caracteristice, etc. ramasesera neelucidate. Din acest motiv s-au efectuat investigatii complexe pentru elucidarea modelelor pentru cei doi centri neechivalenți in hexa-aluminatii Nd: ASL cu $0 < x \leq 0.5$ ($y \leq x$) si

in hexaaluminati cu valori mari ale lui x ($x \rightarrow 1$) - LMA, neinvestigati pana in prezent pentru emisia la 900 nm. Cercetarea a cuprins cresteri de cristale, caracterizare cu raze X, spectroscopie optica de inalta rezolutie.

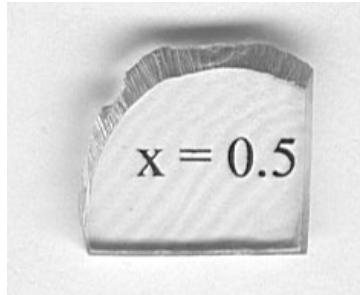
4.I.1.1. Cresterea cristalelor de hexaaluminati de strontiu si lantan dopati cu Nd³⁺.

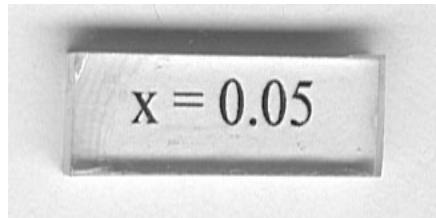
Cristalele de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu $x = 0.2 \div 0.4$ investigate in cadrul acestei teze au fost obtinute in Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP al ENSCP, CNRS - UMR 7574, Paris, Franta) iar restul cristalelor au fost obtinute in cadrul grupului de Cresteri de Cristale din Laboratorul de Electronica Cuantica a Solidului (ECS) al INFLPR, Bucuresti - Magurele, Romania. Toate cristalele au fost crescute din topitura prin metoda de crestere Czochralski utilizand creuzete de iridiu cu incalzire prin inductie in atmosfera de azot. In general, cristalele obtinute prin aceasta metoda de crestere sunt de calitate optica buna si au tensiuni mecanice mici deoarece cristalul crescut nu este in contact cu creuzetul iar gradientii termici pot fi controlati cu acuratete.

Investigatii noastre spectroscopice preliminare privind existenta a doi centri neechivalenti de Nd³⁺ in cristalele Nd: ASL [9] cu parametrul compozitional x cuprins in intervalul $x = 0.2 \div 0.4$, neau determinat sa extindem gama de probe de ASL: Nd. Astfel, au fost selectate si realizate o serie de cristale de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ care cuprind diverse componitii cu parametri compozitionali $0.01 \leq x \leq 1$ si $y \leq 0.2$ (cu $y \leq x$) [12].

Deoarece pana in prezent nu a fost raportata diagrama de faza a sistemului Nd: ASL, pentru obtinerea compusilor $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ respectivi a fost adoptata tehnica reactiei in stare solidă. Materiile prime necesare sunt pulberi de SrCO_3 , MgCO_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 si $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu o puritate de 99.99%. Initial, pentru eliminarea apei absorbite, pulberile de La_2O_3 si Nd_2O_3 au fost incalzite la 1000°C timp de 12 h, iar cele de SrCO_3 si MgCO_3 la 400°C timp de 10 h. Pulberile respective au fost apoi cantarite “la cald” conform formulelor stoichiometrice, amestecate prin macinare si presate la rece in pastile cilindrice cu dimensiuni de ~ 45 mm in diametru si ~ 100 mm in lungime. Acestea au fost apoi coapte la o temperatura de 950°C timp de 15 h pentru descompunerea carbonatilor si eliminarea CO_2 . Dupa aceea, pastilele coapte au fost re-macinate, amestecate, pastilate si apoi coapte timp de 36 h la o temperatura de 1550°C.

Creuzetele de iridiu utilizate pentru cresterea monocristalelor de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ au dimensiuni de 50 mm in diametru si 50 mm in inaltime, iar temperaturile de crestere respective, determinate cu ajutorul unui pirometru in infraroșu, sunt de $\sim 1850 \pm 20^\circ\text{C}$. In toate procesele de crestere s-au folosit amorse cristaline orientate dupa directia $<001>$. Vitezele de tragere si de rotatie a cristalelor au fost 0.5 - 1.0 mm/h si, respectiv, 25 – 30 rpm. Dupa crestere, cristalele au fost racite pana la temperatura camerei cu o viteza de $\sim 40^\circ\text{C}/\text{h}$. Cristalele de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ obtinute au dimensiuni de ~ 20 mm in diametru si ~ 80 mm in lungime. Toate cristalele cu parametrul compozitional $x \neq y$ sunt de calitate optica buna pe toata lungimea lor, iar cristalele pentru care $x = y$ (nu contin La) au o prima parte policristalina urmata apoi de o parte monocristalina de calitate optica buna. Acest fapt confirma rolul benefic al prezentei ionilor de La^{3+} in structura Nd: ASL privind calitatea cristalelor (vezi subcapitolul 2.1.2). In figurile 4.I.1a si 4.I.2a sunt prezentate cristalele cu compozitiile $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ ($x = 0.5$, $y = 0.05$) si respectiv $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$ ($x = y = 0.05$). In figurile 4.I.1b si respectiv 4.I.2b sunt prezentate probe monocristaline obtinute prin clivare in plan perpendicular pe axa c [12].

	
Fig. 4.I.1a. Cristalul $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ cu dimensiuni de ~ 20 mm in diametru si 80 mm in lungime.	Fig. 4.I.1b. Proba clivata din cristalul $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$.

	
<p>Fig. 4.I.2a. Cristalul $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$, cu dimensiuni de ~ 20 mm in diametru si 80 mm in lungime.</p>	<p>Fig. 4.I.2b. Proba clivata din cristalul $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$.</p>

4.I.1.2. Caracterizarea prin difractie de raze X.

Masuratorile de difractie de raze X au fost realizate in laboratorul ECS (INFLPR, Romania) cu ajutorul unui difractometru TUR M 62 si in laboratorul LCMCP (ENSCP, Franta) utilizand un difractometru Siemens D5000. In ambele laboratoare masuratorile au fost efectuate la temperatura camerei si s-a folosit radiatia $\text{K}\alpha$ a Co ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$).

In primul rand, cu ajutorul experimentelor de difractie de raze X, s-a verificat daca reactiile in stare solida a materiilor prime respective au fost complete. Toate spectrele inregistrate pe pulberi ale compusilor sintetizati (conform proceselor descrise in subcapitolul anterior) au aratat ca acestia nu sunt faze unice de Nd: ASL, continand o faza secundara parazita de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sintetizarea completa a compusilor Nd: ASL are loc in timpul topirii in creuzet. In figura 4.I.3 sunt ilustrate spectrele de difractie de raze X obtinute pe pulberi ale compusilor sintetizati $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ ($x = 0.5$, $y = 0.05$) si $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$ ($x = y = 0.05$). Liniile caracteristice fazei secundare $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sunt marcate cu semnul "+".

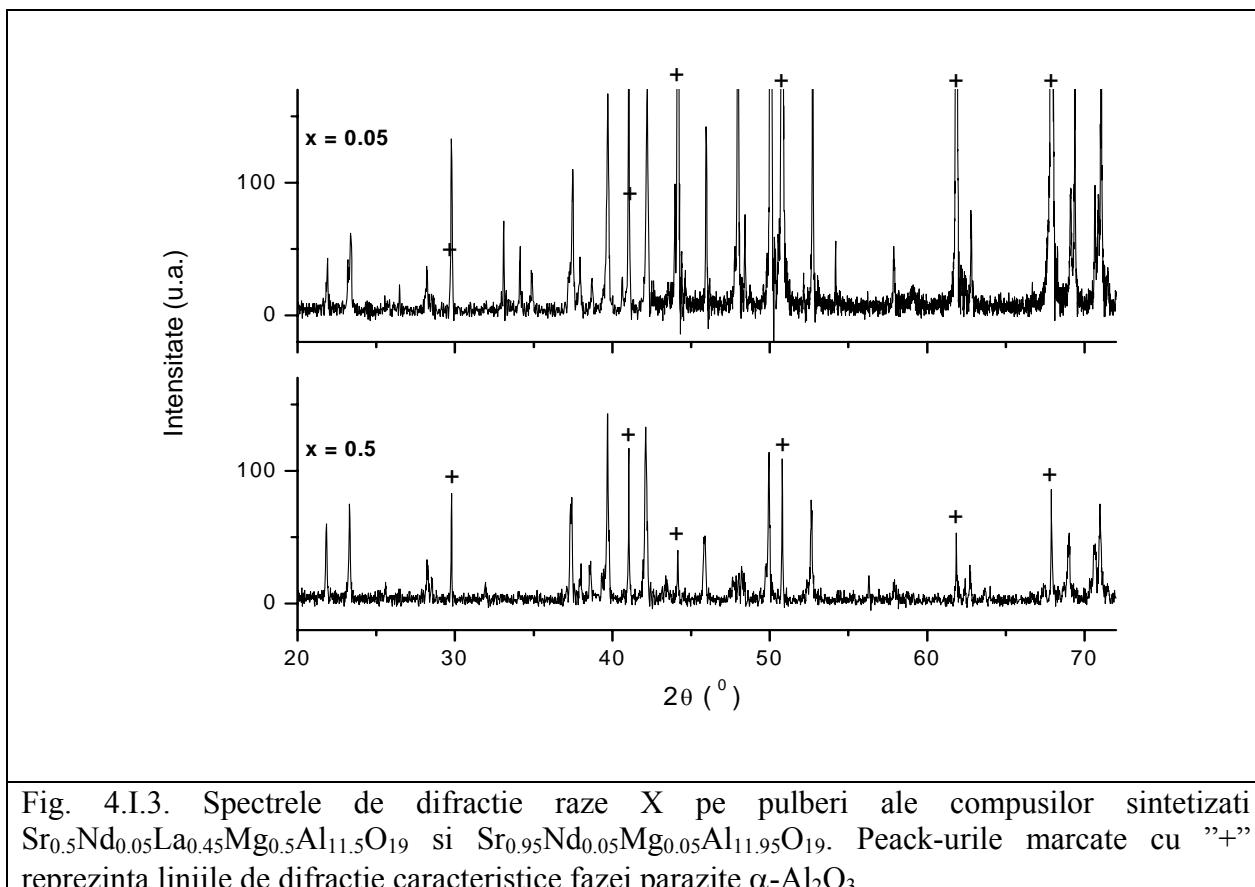


Fig. 4.I.3. Spectrele de difractie raze X pe pulberi ale compusilor sintetizati $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ si $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$. Peack-urile marcate cu "+" reprezinta liniile de difractie caracteristice fazei parazite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Din spectrele de difractie de raze X pe pulberi din cristalul $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ si din partea monocristalina a cristalului $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$ au fost calculati parametrii de celule elementare corespunzatori celor doua cristale. Rezultatele obtinute sunt prezentate in tabelul 4.I.2.

Tabel 4.I.2. Parametrii caracteristici cristalelor $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$ si $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$.

$\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.05}\text{La}_{0.45}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{11.5}\text{O}_{19}$	$\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$
$a = b = 5.744 \text{ \AA}$	$a = b = 5.735 \text{ \AA}$
$c = 21.986 \text{ \AA}$	
Grup Spatial = $\text{P}6_3/\text{mmc}$, $Z = 2$	

In cazul cristalului $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$ au fost masurate spectre de difractie de raze X pe pulberi din partea policristalina, monocristalina si din topitura solidificata ramasa in creuzet dupa crestere (Fig. 4.I.4). Spectrele de difractie demonstreaza existenta unei faze minoritare parazita de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al_2O_3 doar in partea policristalina a cristalului. Aparitia acestei faze parazite se datoreaza topirii necongruente a compusului sintetizat $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$ [12]. In portiunea monocristalina nu se observa faza parazita iar calitatea cristalului este buna. Acest lucru demonstreaza ca topitura devine congruenta dupa consumarea fazei parazite in partea policristalina.

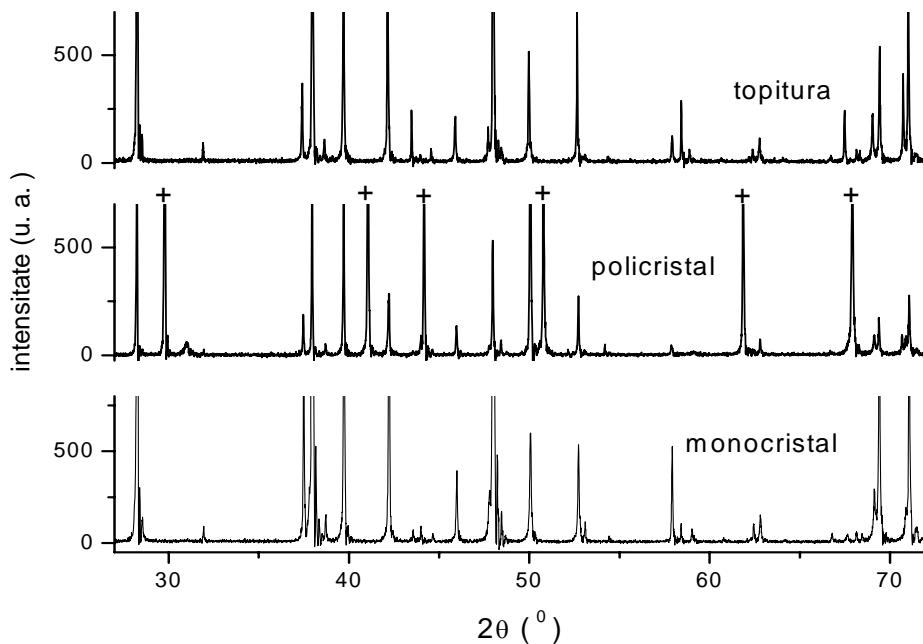


Fig. 4.I.4. Spectrele de difractie de raze X pe pulberi din partea policristalina, monocristalina si din topitura solidificata ramasa dupa cresterea cristalului $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$. Liniile marcate cu “+” sunt linii caracteristice fazei parazite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cristalele de ASL: Nd cliveaza usor in plan perpendicular pe axa \vec{c} . Astfel s-au obtinut probe monocristaline cu calitate optica foarte buna (calitate laser) pentru investigatii spectroscopice si experimente laser.

Compozitia chimica complexa a cristalelor de Nd: ASL determina posibilitati multiple de ocupare a pozitiilor cationice, inducand dezordine structurala puternica care poate influenta proprietatile spectroscopice si de emisie laser a ionilor Nd^{3+} .

4.I.1.3. Investigatii spectroscopice de inalta rezolutie asupra Nd^{3+} : $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$.

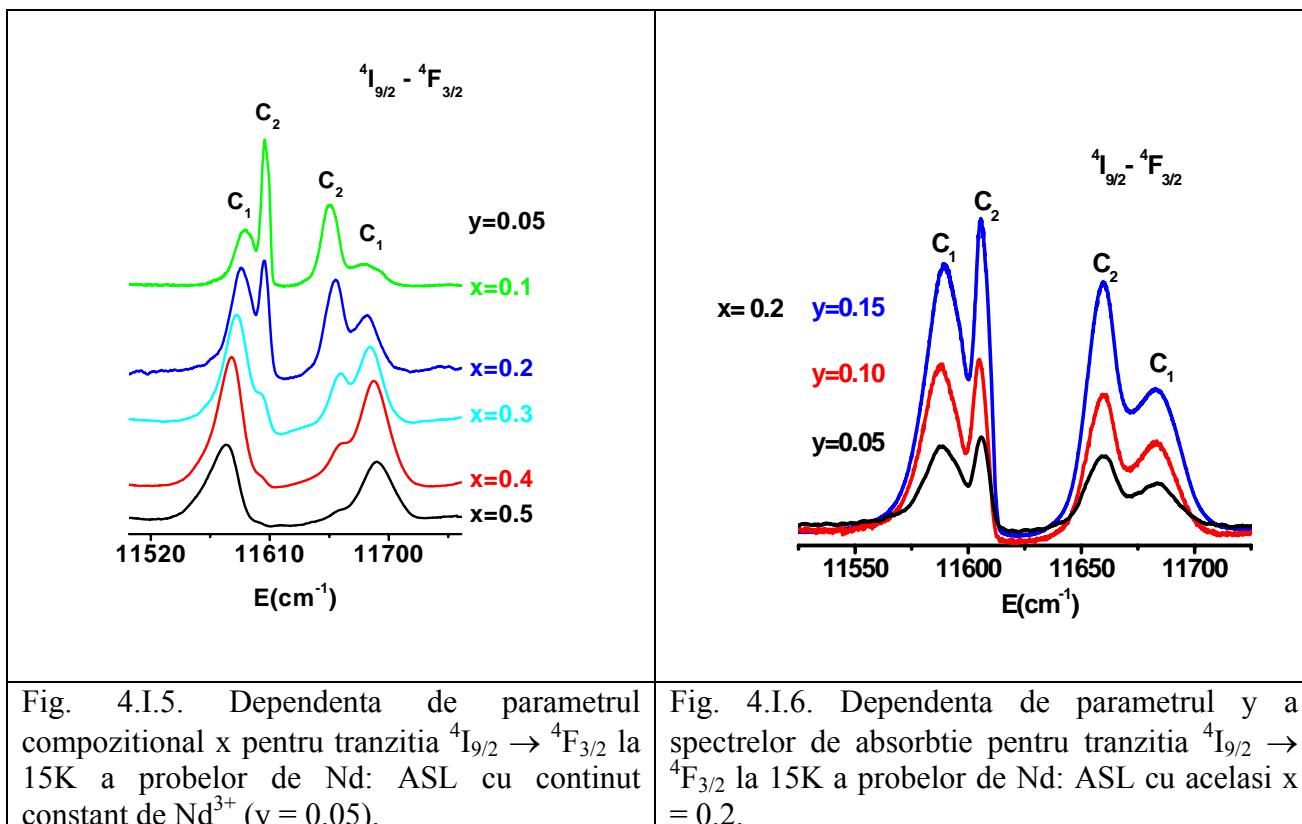
4.I.1.3.1. Cristale de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ (ASL: Nd) cu parametrul $x \leq 0.5$.

4.I.1.3.1.1. Spectre de absorbtie.

Cu ajutorul montajului prezentat in figura 3.1a din capitolul 3 au fost inregistrate spectrele de absorbtie de inalta rezolutie ale Nd^{3+} in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{x-y}\text{Nd}_y\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x \leq 0.5$) la 15 K, masurate in lumina nepolarizata cu directia de propagare in lungul axei \vec{c} . Rezolutia sistemului a permis evidențierea pentru prima data a unor centri neechivalenți ai Nd^{3+} in ASL. S-a urmarit dependenta spectrelor de compozitia cristalelor in doua situatii: variind parametrul x si mentinand parametrul y fix (Fig. 4.I.5) si variind parametrul y si mentinand fix parametrul x (Fig. 4.I.6).

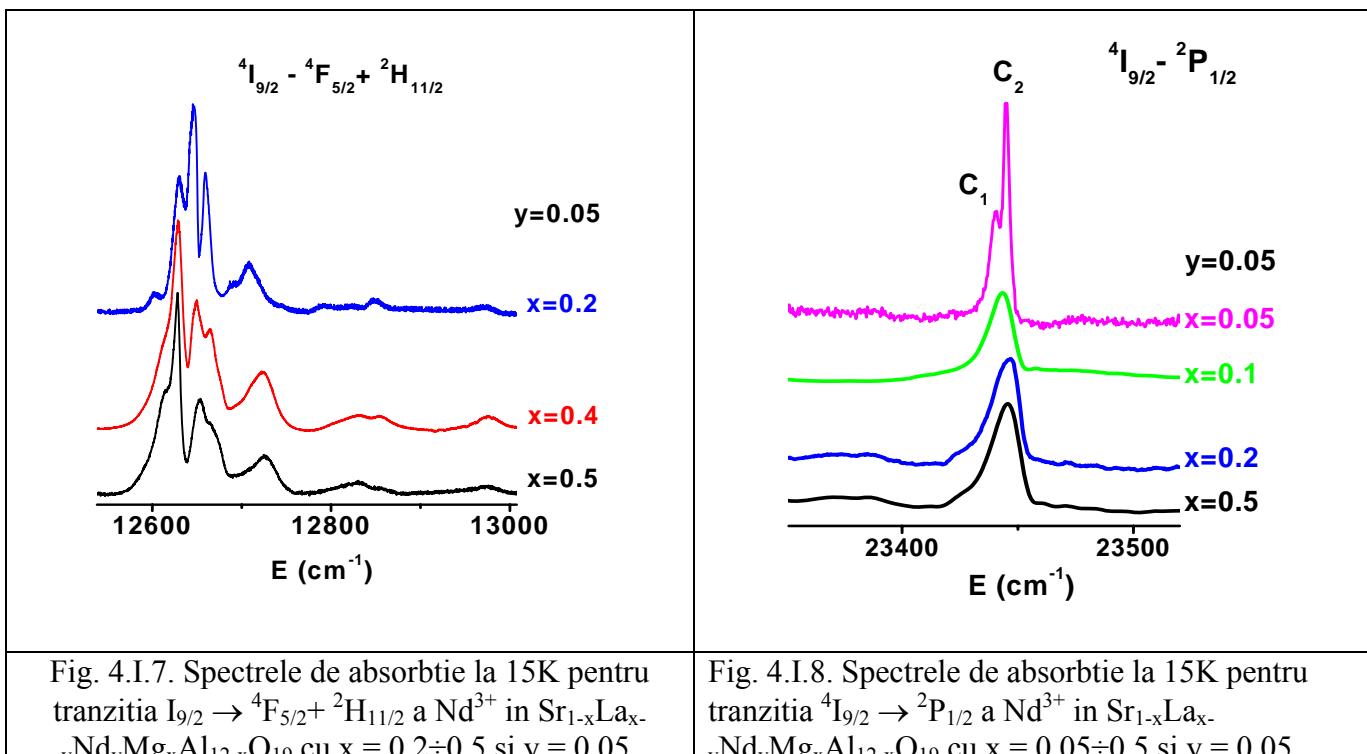
Dependenta de parametrul x ($x = 0.1 \div 0.5$ si $y = 0.05$) in cristalele $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{x-y}\text{Nd}_y\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ este ilustrata in figura 4.I.5 pentru tranzitie $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ unde se observa o structura cu doua linii in fiecare tranzitie interStark, atribuite centrilor neechivalenți notati C_1 si C_2 [13]. Diferenta dintre centrii C_1 si C_2 este foarte bine pusa in evidenta in aceasta tranzitie. Pentru valori mici ale lui x centrul C_1 este neglijabil, insa intensitatea lui relativa creste cu x astfel incat la $x = 0.5$ devine dominant. Centrul C_2 descreste in intensitate cu parametrul x. Despicarea de camp cristalin este diferita pentru cei doi centri. Liniile centrului C_1 sunt largite neomogen, largimea la semi - inaltime in tranzitie $^4\text{I}_{9/2}(1) \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}(1)$ creste de la $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ pentru $x = 0.1$ pana la $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ pentru $x = 0.5$. Multe linii ale centrului C_1 in alte tranzitii prezinta forme asimetrice.

Pozitiile liniilor, intensitatile relative ale celor doi centri si largimile de linie arata ca practic sunt putin dependente de y (continutul de Nd^{3+}) pentru acelasi x, insa coeficientii de absorbtie cresc liniar cu concentratia de Nd, y. Acest lucru este ilustrat in figura 4.I.6 unde sunt prezentate spectrele de absorbtie pentru trei probe de ASL cu acelasi x = 0.2 si y variabil ($y = 0.05, 0.1, 0.15$).

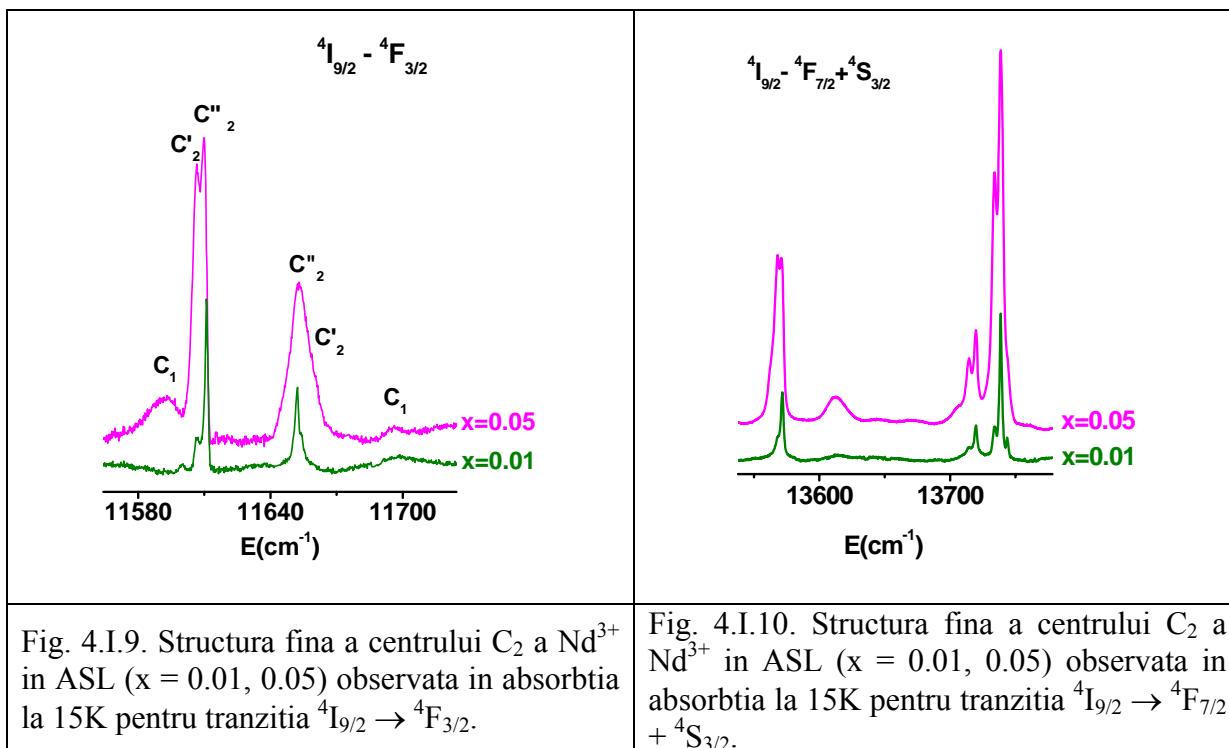


Structura de mai multi centri pentru alte tranzitii nu este rezolvata clar. Cu toate acestea, sunt observate deplasari ale liniilor cu compozitia si schimbari ale intensitatilor relative, forme si largime a liniilor (Fig. 4.I.7).

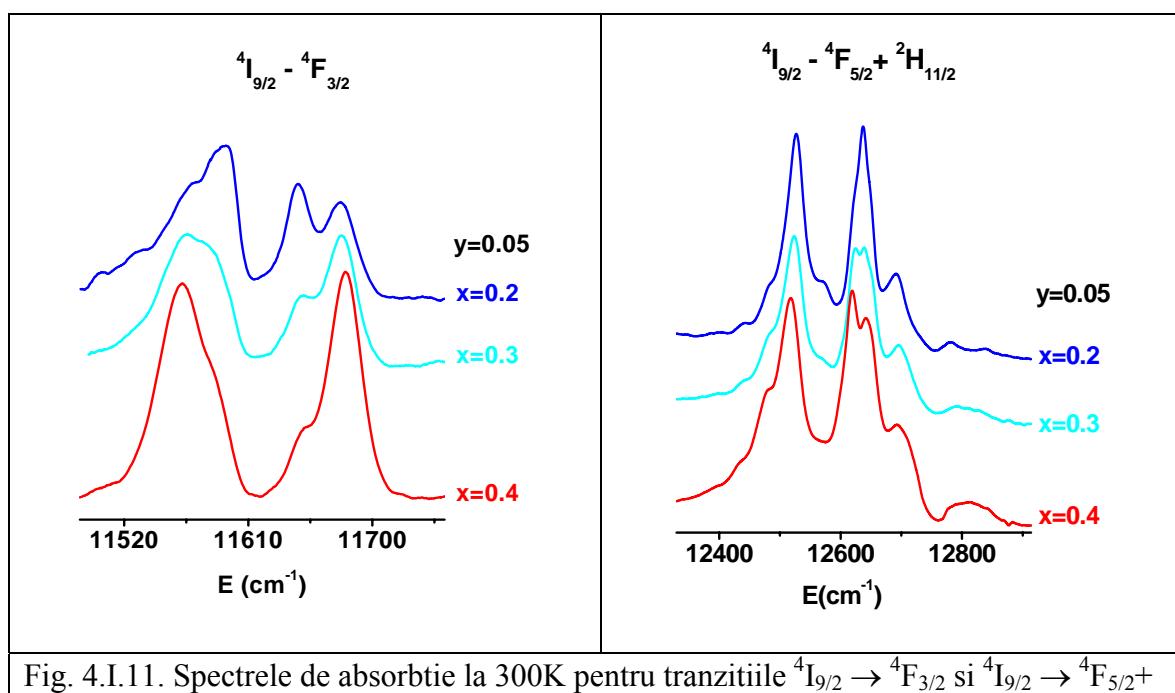
In tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ considerata a fi foarte sensibila la vecinatatea locala, in spectrele de absorbtie la 15K (Fig. 4.I.8), pentru x cuprins intre 0.1 si 0.5, este observata doar o linie cu structura asimetrica dependenta de compozitie. Asimetria sugereaza prezenta a doua linii de absorbtie foarte apropiate. Abia la o valoare foarte mica a lui x , $x = 0.05$, linia se rezolva structural si sunt pusi in evidenta cei doi centri.



Pentru valori foarte mici ale parametrului compozitional $x = 0.01 \div 0.1$ [14] in cristalele $\text{Sr}_1-\text{x}\text{La}_{\text{x}-\text{y}}\text{Nd}_\text{y}\text{Mg}_\text{x}\text{Al}_{12-\text{x}}\text{O}_{19}$, spectrele de absorbtie la 15K ale Nd^{3+} pe tranzitiile ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ (Fig. 4.I.9) si respectiv ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$ (Fig. 4.I.10) au pus evidenta o structura de doua linii C'_2 si C''_2 in domeniu de absorbtie al centrului C_2 . Despicarea liniei centrului C_2 in doua componente (liniile C'_2 si C''_2) este in jur de $\sim 3 - 5 \text{ cm}^{-1}$, acestea fiind aproape Gaussiene: linia C''_2 este foarte ingusta, $\sim 1 - 2 \text{ cm}^{-1}$, in timp ce componenta C'_2 este mai larga, $\sim 4 - 5 \text{ cm}^{-1}$ iar largimea de linie creste foarte repede cu parametrul x . Despicarea Stark a multipletului ${}^4\text{F}_{3/2}$ la $x = 0.01$ este de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ pentru C''_2 si de $\sim 48 \text{ cm}^{-1}$ pentru C'_2 . Pentru $x = 0.1$ si 0.2 despicarea liniei centrului C_2 nu se mai rezolva, insa linia ramane asimetrica sugerand prezenta celor doua componente in care C'_2 este dominant. Peste valoarea $x = 0.2$ a parametrului compozitional C''_2 dispare iar C'_2 se identifica cu centrul C_2 .



Spectrele la temperatura camerei sunt si mai putin rezolvate, insa arata de asemenea modificari importante cu compozitia. In figura 4.I.11 sunt prezentate spectrele de absorbtie la 300K in doua regiuni spectrale importante pentru pompajul laser pentru trei probe Nd: ASL cu $y = 0.05$ si $x = 0.2 \div 0.4$.



Despicarea de camp cristalin a multipletului $^4F_{3/2}$ pentru centrul C_1 este mult mai mare decat pentru centrul C_2 iar acest lucru se poate observa in tabelul 4.I.3 unde sunt date despicarile de camp cristalin a nivelului $^4F_{3/2}$ pentru centri neechivalenți C_1 si C_2 (C'_2 si C''_2) ai Nd^{3+} in ASL in functie de parametrul de compozitie x.

Tabel 4.I.3. Despicarea in camp cristalin a nivelului $^4F_{3/2}$ pentru centrii neechivalenți ai Nd^{3+} in ASL functie de parametrul compozitional x.

Cristal $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$	Parametrul compozitional x	Despicarea de camp cristalin a nivelului $^4F_{3/2}$ (in cm^{-1})	
		Centrii structurali	
		C_1	C_2
$Sr_{0.99}Nd_{0.01}Mg_{0.05}Al_{11.95}O_{19}$	0.01	-	$C'_2 \sim 48$ $C''_2 \sim 40$
$Sr_{0.95}Nd_{0.05}Mg_{0.05}Al_{11.95}O_{19}$	0.05	$C_1(\text{Nd}) \sim 100$	$C'_2 \sim 48$ $C''_2 \sim 40$
$Sr_{0.9}Nd_{0.05}La_{0.05}Mg_{0.1}Al_{11.9}O_{19}$	0.1	$C_1(\text{Nd}) \sim 100$ $C_1(\text{La}) \sim 94$	$C'_2 \sim 53$ $C''_2 \sim 44$
$Sr_{0.8}Nd_{0.05}La_{0.15}Mg_{0.2}Al_{11.8}O_{19}$	0.2	97	54.5
$Sr_{0.7}Nd_{0.05}La_{0.25}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$	0.3	100.8	58.1
$Sr_{0.6}Nd_{0.05}La_{0.35}Mg_{0.4}Al_{11.6}O_{19}$	0.4	106.8	59.3
$Sr_{0.5}Nd_{0.05}La_{0.45}Mg_{0.5}Al_{11.5}O_{19}$	0.5	111	60.2

4.I.1.3.1.2. Spectre de emisie.

Masuratorile de emisie au fost realizate in laboratorul ECS (INFLPR, Romania) cu ajutorul montajului din figura 3.2a din capitolul 3 si in laboratorul LCMCP (ENSCP, Franta) utilizand ca sursa de pompaj un laser Ti: safir (Coherent 890) pompat cu un laser cu argon.

Excitatia in nivelele $^4F_{5/2} + ^2H_{11/2}$ (domeniul 800 nm) este foarte importanta pentru pompajul cu diode laser. In aceasta directie, au fost investigate emisiile $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_J$ ale Nd^{3+} in $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ la pompaj cu un laser Ti: safir (Coherent 890) pompat cu un laser cu argon. Spectrele de emisie la excitare selectiva la 15K sunt diferite pentru cei doi centri C_1 si C_2 , depind de

parametrul x si prezinta o deplasare sistematica la baleaj in liniile de absorbtie, in special pentru centrul C_1 .

Datorita, in special neselectivitatii in absorbtie, excitarea selectiva nu permite o separare completa a emisiei celor doi centri. Cu toate acestea, avand in vedere ca centrul C_2 predomina in probele $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x = 0.05$, iar centrul C_1 in probele cu $x = 0.5$, caracteristicile principale de emisie ale celor doi centri ar putea fi obtinute prin excitare corespunzatoare fiecarei probe. In figura 4.I.12 sunt prezentate spectrele de emisie ale Nd^{3+} la 15K in $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ pentru tranzitiile $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2, 11/2, 13/2}$ la excitarea in picurile de absorbtie in cele doua cristale ($x = 0.05$ pentru C_2 si $x = 0.5$ pentru C_1). [15]

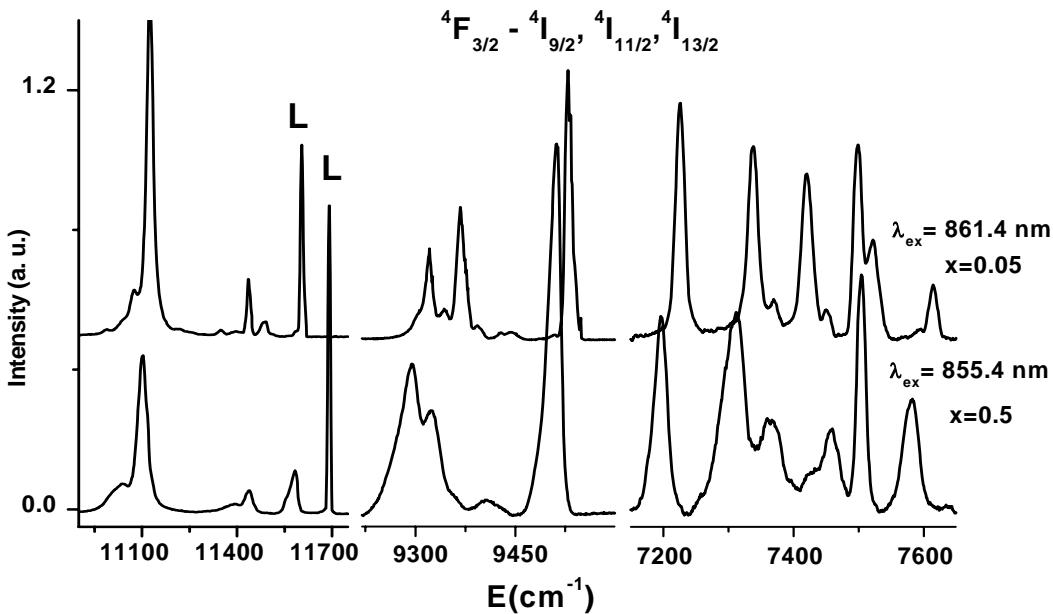


Fig. 4.I.12. Spectrele de emisie ale Nd^{3+} la 15K in $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ pentru tranzitiile $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2, 11/2, 13/2}$ pentru excitarea selectiva la 861.4 nm pentru C_2 (in proba cu $x = y = 0.05$) si la 855.4nm pentru C_1 (in proba cu $x = 0.5$, $y = 0.05$). Cu litera L sunt marcate liniile de excitare ale laserului.

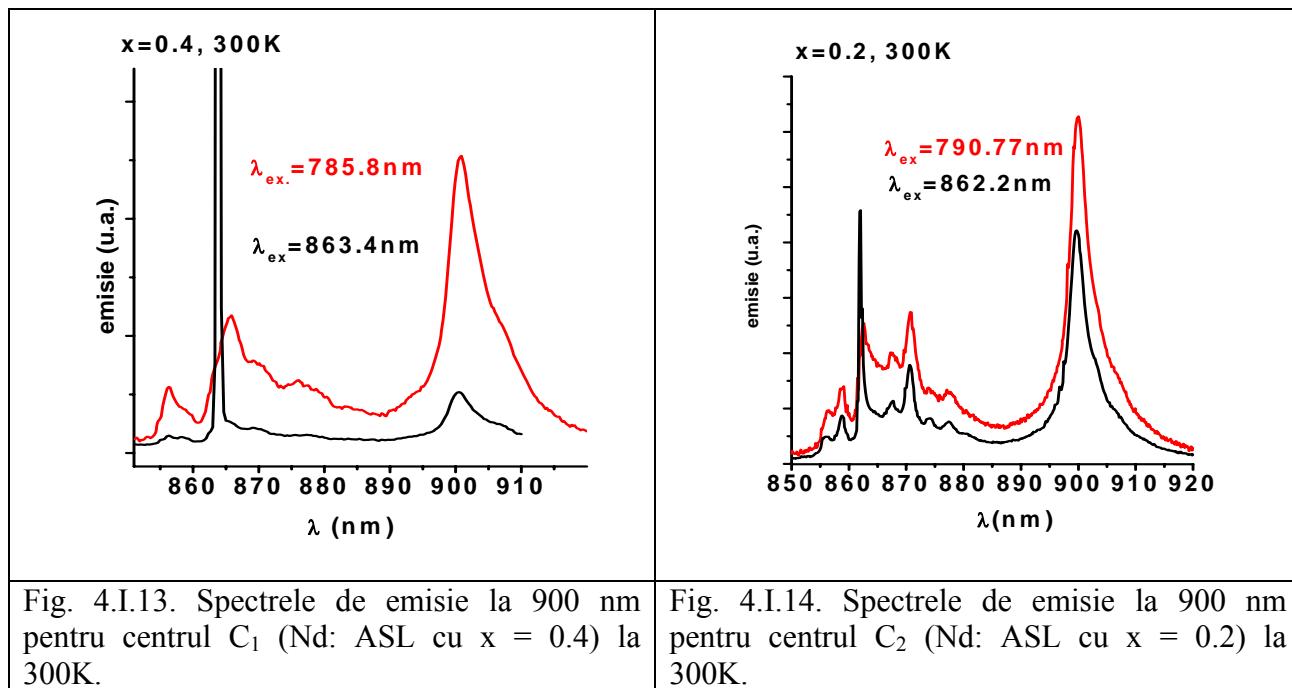
Deoarece liniile sunt largi si pozitia lor depinde de compozitie, putem caracteriza cei doi centri doar prin valori efective ale nivelor de energie corespunzatoare maximumului liniilor de emisie la o compositie data. Din spectrele de absorbtie si emisie se pot obtine nivelele Stark ale multipletilor $^4F_{3/2}$ si $^4I_{9/2}$ implicate in emisia laser la 900 nm [16] (in cristalul cu $x = 0.5$ pentru

centrul C₁ si in cristalul cu x = 0.05 pentru centrul C₂). Acestea sunt prezentate in tabelul 4.I.4. Din tabel se observa diferente clare intre nivelele Stark ale celor doi centri.

Tabel 4.I.4. Nivelele Stark ale multipletilor $^4I_{9/2}$ si $^4F_{3/2}$ ale ionului Nd³⁺ in Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉ pentru centrul C₂ (in cristalul cu x = y = 0.05) si pentru centrul C₁ (in cristalul cu x = 0.5, y = 0.05).

Multiplet	Nivele Stark	C ₂ (x=0.05)	C ₁ (x=0.5)
$^4I_{9/2}$	Z ₁	0	0
	Z ₂	110	140
	Z ₃	155	175
	Z ₄	480	480
	Z ₅	530	545
$^4F_{3/2}$	R ₁	11606	11578
	R ₂	11654	11690

Spectrele de luminescenta la temperatura camerei (montajul din figura 3.2a din capitolul 3) pentru tranzitia $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ pentru cei doi centri sunt dominate de tranzitia R₁ → Z₄. Lungimile de unda de emisie (corespunzatoare maximumului liniilor de emisie), pentru excitare in picul liniilor de absorbtie respective, sunt 901 nm pentru C₁ (x = 0.4) (Fig. 4.I.13) si respectiv 899.6 nm pentru C₂ (x = 0.2) (Fig. 4.I.14).

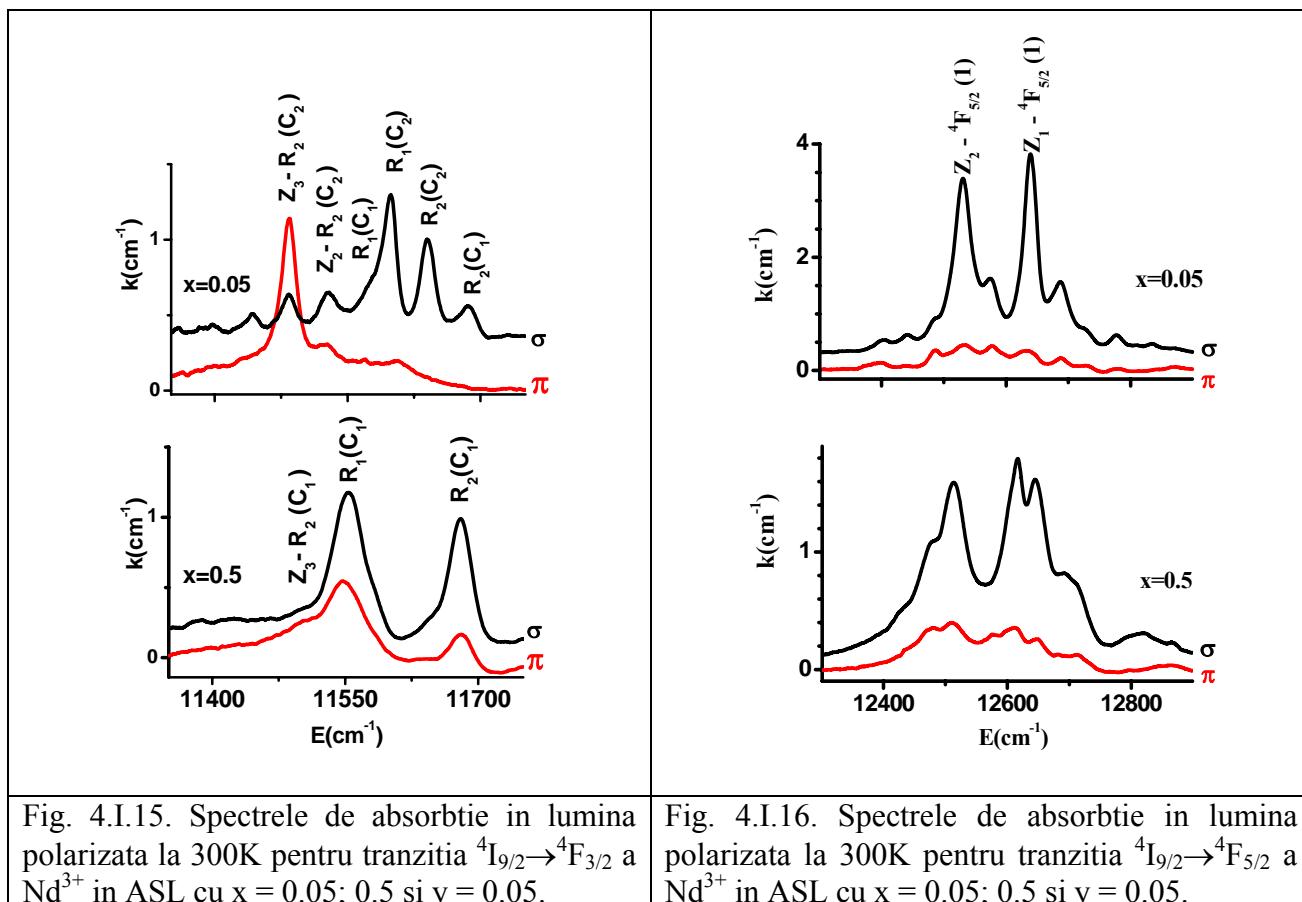


Despicarea mare a multipletului $^4F_{3/2}$ a centrului C_1 contribuie la o emisie mult mai stabila, cu mai putine interferente ale emisiei posibile din al doilea nivel Stark - R_2 . Acest lucru recomanda folosirea cristalelor cu componență ce permit dominarea unui singur centru, în special în cazul pompajului cu dioda laser. Aceste rezultate au determinat investigarea emisiei laser în CW a Nd^{3+} la 900 nm în sistem quasi trei nivele a cristalului Nd: ASL cu $x = 0.4$ [15, 16]. Pantele eficientelor obținute sunt mult mai mari decât cele raportate pentru orice alt material laser cu emisie a Nd^{3+} în sistem quasi trei nivele: 74 % pentru pompaj la 792.5 nm și 84.1 % pentru pompaj rezonant la 865.5 nm. Rezultatele obținute arată că hexaaluminatii $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu parametru x mare ($x \geq 0.4$) permit construirea unor laseri cu mediu activ solid Nd: ASL cu emisie foarte eficientă la ~ 900 nm, oferind astfel perspective mari privind obținerea de radiatie laser în albastru (~ 450 nm) prin dublare.

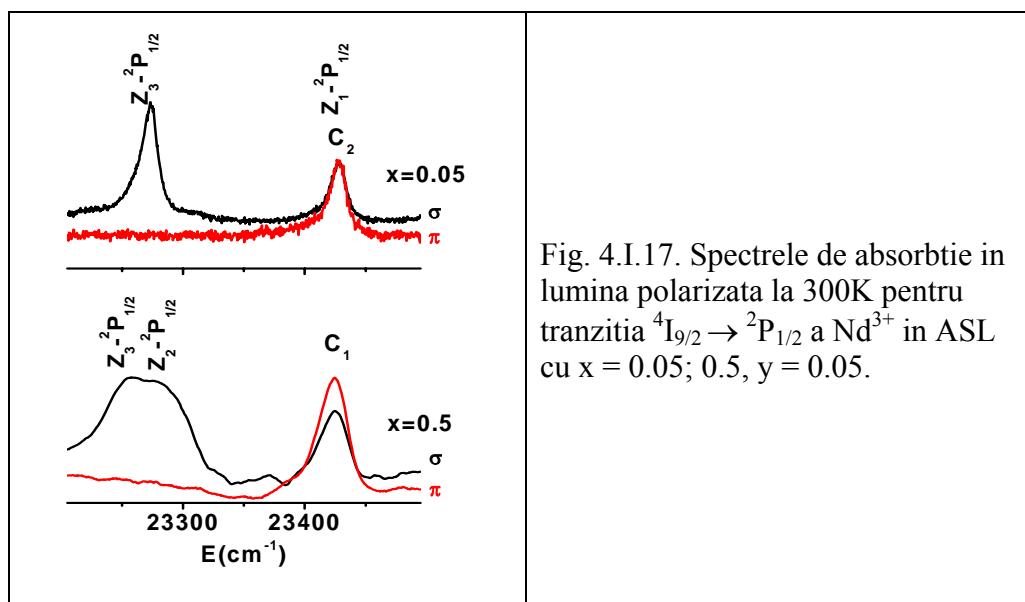
4.I.1.3.1.3. Spectre de absorbtie in lumina polarizata.

Pentru a obține informații privind simetria locală a fiecarui centru au fost efectuate măsurători în lumina polarizată pentru două probe $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$: cu $x = 0.05$ și $y = 0.05$ (pentru centru C_2) și respectiv cu $x = 0.5$ și $y = 0.05$ (pentru centrul C_1) [17]. Măsurările au fost efectuate la 15 și 300K în domeniul spectral $11000 - 24000 \text{ cm}^{-1}$ cu propagarea luminii în lungul axei a (perpendiculară pe axa optică c), cu polarizare σ ($\vec{E} \perp c$) și π ($\vec{E} \parallel c$) (\vec{E} - direcția campului electric).

Spectrele de absorbtie în lumina polarizată sunt diferite pentru cele două centri C_1 și C_2 . Acest fapt este ilustrat în figurile 4.I.15 și 4.I.16 unde sunt prezentate spectrele în lumina polarizată la 300 K în două regiuni spectrale interesante pentru emisie la 900 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ și $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$. Se observă că efectele de polarizare sunt mult mai puternice în probă cu $x = 0.05$ decât în probă cu $x = 0.5$, iar pentru ambele probe spectrele de absorbtie cu polarizare σ sunt mult mai intense.



In analiza simetriei locale, efectele de polarizare in tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ la 15K sunt importante. Spectrele de absorbtie in lumina polarizata pentru cei doi centri sunt diferite (Fig. 4.I.17).



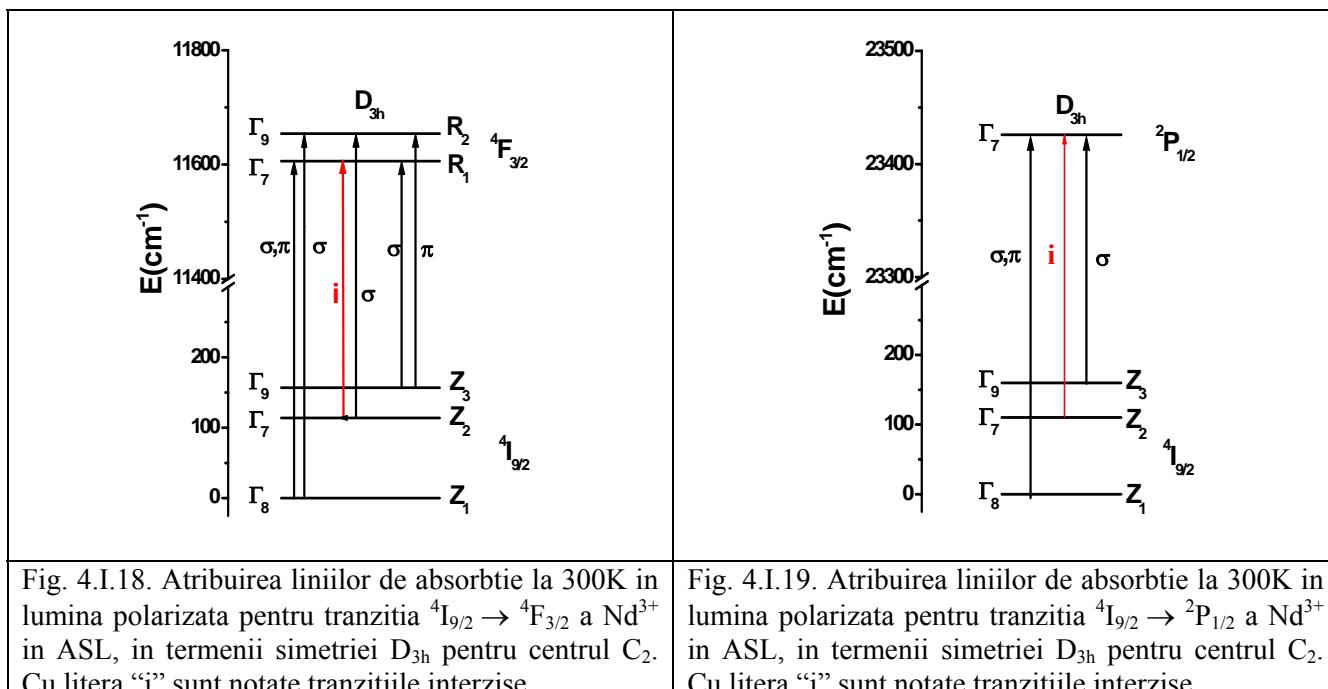
Diferentele intre spectrele de absorbtie in lumina polarizata ale celor doi centri sunt analizate in functie de regulile de selectie ale grupului de simetrie D_{3h} . In campul cristalin cu simetrie D_{3h} , corespunzator pozitiilor neperturbate ($2d$) ocupate de ionii Nd^{3+} , multipletii J sunt despiciati in $(2J+1)/2$ dubleti Stark caracterizati prin reprezentarile ireductibile bidimensionale Γ_7 , Γ_8 si Γ_9 . Nivelele in care se despica unii dintre multipleti J sunt: $D^{1/2} \rightarrow \Gamma_7$, $D^{3/2} \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_9$, $D^{9/2} \rightarrow \Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 2\Gamma_9$. Regulile de selectie pentru tranzitiile de dipol electric in cazul grupului de simetrie D_{3h} [18, 19]. sunt date in tabelul 4.I.5.

Tabel 4.I.5. Reguli de selectie pentru dipol electric ale grupului de simetrie D_{3h} [18].

Reprezentari ireductibile (R.I.)	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_7	-	σ, π	σ
Γ_8	σ, π	-	σ
Γ_9	σ	σ	π

Pentru simetrii mai joase, regulile de selectie sunt mai putin stricte astfel ca pentru grupuri de simetrie mai joasa decat C_{2v} toate tranzitiile de dipol electric sunt permise. In tranzitia $^4I_{9/2}(Z_1) \rightarrow ^2P_{1/2}(\Gamma_7)$ pentru centrul C_2 ($Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x = 0.05$) liniile de absorbtie au intensitatii asemanatoare in ambele polarizari, deci nivelul Stark Z_1 al multipletului $^4I_{9/2}$ poate fi asociat cu reprezentarea Γ_8 . Aceasta atribuire poate fi verificata prin masuratori EPR, unde factorii g sunt diferiti daca nivelul fundamental este Γ_7 ($g_{\perp} = 5g_{\parallel}$), Γ_9 ($g_{\perp} = 0$) sau Γ_8 ($g_{\parallel} \sim 4$, $g_{\perp} \sim 2$) [20]. Cele mai recente date EPR raportate [12, 21] pe cristale ASN: Nd ($x=y=0.01$) dau $g_{\parallel} = 3.75$ and $g_{\perp} = 1.76$ iar pentru valori mari ale lui x datele arata un comportament complex. Aceste date sustin atribuirea reprezentarii Γ_8 ca nivel fundamental.

Efectele de polarizare observate in spectrele de absorbtie la 15 si 300 K pentru mai multe tranzitii ale centrului C_2 pot fi explicate foarte bine cu regulile de selectie ale simetriei D_{3h} (tabel 4.I.4) si cu reprezentarile ireductibile atribuite componeneteelor Stark ale nivelelor $^4I_{9/2}$ si $^4F_{3/2}$ ilustrate in figura 4.I.18. Cu litera "i" sunt notate tranzitiile interzise. Au fost asociate reprezentarile ireductibile ale nivelelor Stark si pentru alti multipleti J .



Interpretarea datelor de polarizare pentru centrul C₁ ($Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x = 0.5$) este mult mai dificila si indica o evidenta micsorare de simetrie fata de cea de baza, D_{3h}. Astfel, pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (Fig. 4.I.18) linia $Z_1(\Gamma_8) \rightarrow R_2(\Gamma_9)$ se observa in ambele polarizari σ si π ; de asemenea se mai observa o banda fierbinte slaba, linia $Z_3(\Gamma_9) \rightarrow R_2(\Gamma_9)$, in spectrul σ si care este interzisa in D_{3h}. Aceste date indica o evidenta reducere de simetrie fata de cea ideală D_{3h} a pozitiilor (2d) pentru centrul C₁. Pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (Fig. 4.I.19) spectrul σ contine o banda fierbinte corespunzatoare tranzitiei $Z_2(\Gamma_7) \rightarrow ^2P_{1/2}(\Gamma_7)$ interzisa in D_{3h}, care la centrul C₂ nu este prezenta.

Din datele experimentale de absorbtie, emisie si absorbtie in lumina polarizata la 15 si 300 K pe probe $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x = 0.05$ s-a obtinut o schema de nivele de energie pentru centrul C₂ ($C_2 \equiv C'_2$ pentru $x = 0.05$) al ionilor Nd³⁺ (tabel 4.I.7). In tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ au putut fi observati ambii centri, bine separati. In alte domenii spectrale, in special la energii mari, atribuirea liniilor a fost mai dificila. In tabelul 4.I.7, nivelele Stark experimentale din paranteze corespund liniilor spectrale de mica intensitate a caror atribuire a fost nesigura. Pe baza datelor experimentale obtinute pentru nivelele de energie ale centrului C₂, in colaborare cu Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris s-au efectuat calcule de camp cristalin pentru simetrie locală D_{3h}. Hamiltonianul campului cristalin corespunzator grupului D_{3h} este dat de relatia: $H_{D_{3h}} = \sum_{k,q} B_k^q C_k^q$, si

contine doar patru termeni corespunzatori lui $k = 2, 4, 6, q = 0$ si $k = 6, q = 6$ (B_k^q reprezinta parametrii de camp cristalin si C_k^q sunt operatorii tensoriali sferici respectivi – subcapitolul 1.2.1.B). Parametrii de ion liber ai Nd^{3+} calculati de Allablanche [22] si parametrii de camp cristalin corespunzatori grupului D_{3h} au fost rafinati utilizand programul de calcul IMAGE [23]. Parametrii de camp cristalin [24] care determina fitarea cu cea mai mica eroare patratica medie, 10.5 cm^{-1} pentru 65 de nivele investigate, sunt prezentati in tabelul 4.I.6, iar nivelele energetice experimentale si teoretice (calculate pe baza parametrilor de camp cristalin determinati) ale centrului C_2 sunt prezentate in tabelul 4.I.7. In comparatie cu datele raportate anterior, obtinute pe baza unui model cu un singur centru structural [12, 22], valorile parametrilor de camp cristalin obtinute pentru centrul C_2 difera semnificativ ca urmare a atribuirii nivelelor energetice experimentale in cadrul modelului de doi centri, iar nivelele energetice investigate sunt destul de bine descrise de parametrii de camp cristalin determinati.

Dependenta puternica de parametrul de componitie x a spectrelor centrului C_1 precum si lipsa unei simetrii definite pentru acest centru nu permit o analiza credibila a parametrilor de camp cristalin.

Tabel 4.I.6. Parametrii de camp cristalin obtinuti pentru centrul C_2 al Nd^{3+} in ASL cu $x = 0.05$ [24].

Parametrii de camp cristalin	$C_2 (D_{3h})$
B_0^2	516.6
B_2^2	-
B_0^4	464.8
B_2^4	-
B_4^4	-
B_0^6	-1611
B_2^6	-
B_4^6	-
B_6^6	1145
Eroarea patratica medie	10.5 pentru 65 nivele

Tabel 4.I.7. Nivelele de energie experimentale si calculate ale centrului C₂ obtinute pe probe de ASL ($x = 0.05$) pentru simetria D_{3h} [24] impreuna cu reprezentarile ireductibile (R.I) corespunzatoare. Nivelele Stark experimentale din paranteza corespund liniilor spectrale mici a caror atribuire a fost nesigura.

$2S+1L_J$	E (cm ⁻¹)		R.I. D _{3h}	$2S+1L_J$	E (cm ⁻¹)		R.I. D _{3h}
	Exp.	Theor. D _{3h}			Exp.	Theor. D _{3h}	
$^4I_{9/2}$	0	-8	Γ_8	$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	(13520)	13538	Γ_8
	110	138	Γ_7		13567	13573	Γ_7
	155	152	Γ_9		13714	13720	Γ_9
	480	482	Γ_9		13734	13742	Γ_7
	530	529	Γ_8		13740	13750	Γ_9
					(13803)	13794	Γ_8
$^4I_{11/2}$	(2069)	2059	Γ_7	$^4F_{9/2}$	14868	14872	Γ_7
	2073	2063	Γ_9		14893	14902	Γ_9
	(2174)	2167	Γ_7		(14940)	14941	Γ_8
	(2208)	2209	Γ_9		(14952)	14958	Γ_8
	2235	2236	Γ_8		15015	14986	Γ_9
	2281	2277	Γ_8				
$^4I_{13/2}$	(3990)	3986	Γ_7	$^2H_{11/2}$	16036	16033	Γ_7
	(4084)	4085	Γ_7		16040	16046	Γ_9
	4105	4105	Γ_9		(16075)	16062	Γ_8
	(4151)	4153	Γ_7		16092	16102	Γ_9
	4185	4187	Γ_8		16110	16107	Γ_7
	4266	4266	Γ_9		(16176)	16168	Γ_8
	4377	4384	Γ_8				
$^4F_{3/2}$	11606	11583	Γ_7	$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	17298	17305	Γ_9
	11654	11651	Γ_9		-	17324	Γ_8
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	(12600)	12610	Γ_8		17342	17368	Γ_7
	12639	12635	Γ_7		17465	17490	Γ_9
	12648	12644	Γ_9		17538	17554	Γ_7
	12689	12668	Γ_9		(17557)	17555	Γ_8
	12703	12705	Γ_8		(17575)	17578	Γ_8
	12845	12861	Γ_7	$^2P_{1/2}$	23427	23422	Γ_7
	-	12880	Γ_9				
	(12972)	12990	Γ_8				

4.I.1.3.1.4. Cinetica emisiei.

Masuratorile de cinetica a emisiei au fost realizate cu ajutorul montajului din figura 3.2a din capitolul 3. Excitarea a fost neselectiva si s-a realizat cu armonica a doua a unui laser YAG: Nd in regim Q-switch la 300K.

O analiza anterioara [7] a cineticii emisiei globale a nivelului $^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} in $Sr_{1-x}Nd_yLa_x-yMg_xAl_{12-x}O_{19}$ la excitare cu 532 nm, a aratat o puternica dependenta de concentratia de Nd (parametrul y) si o mult mai mica dependenta de parametrul compozitional x. Cinetica emisiei a fost analizata in termenii unui singur centru de emisie ale carui proprietati sunt dependente de compozitie.

Observarea clara a doi centri neechivalenti ne-a determinat sa analizam cinetica emisiei intr-un model cu doi centri. In figura 4.I.20 este prezentata cinetica de emisie a nivelului $^4F_{3/2}$ al ionilor Nd^{3+} pentru centri C_1 si C_2 in probe de $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x = 0.2$ si $y = 0.05, 0.1, 0.15$. Pentru fiecare proba cinematicile de emisie a celor doi centri sunt diferite: cinetica centrului C_1 este mai rapida decat cinetica centrului C_2 , in special in primele $\sim 200 \mu s$, dupa care ambele curbe de dezexcitare devin aproape paralele.

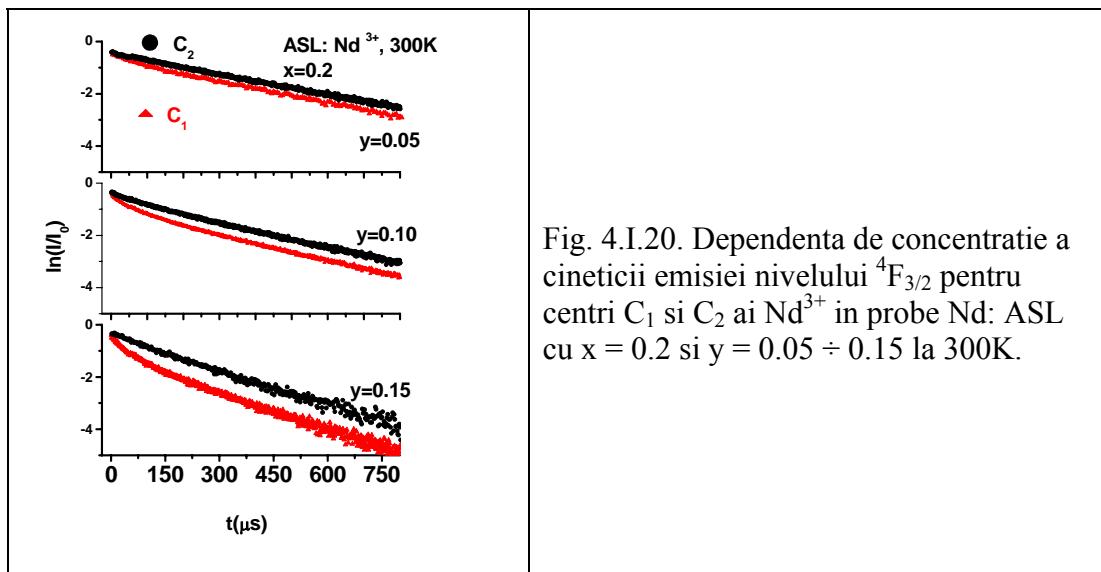


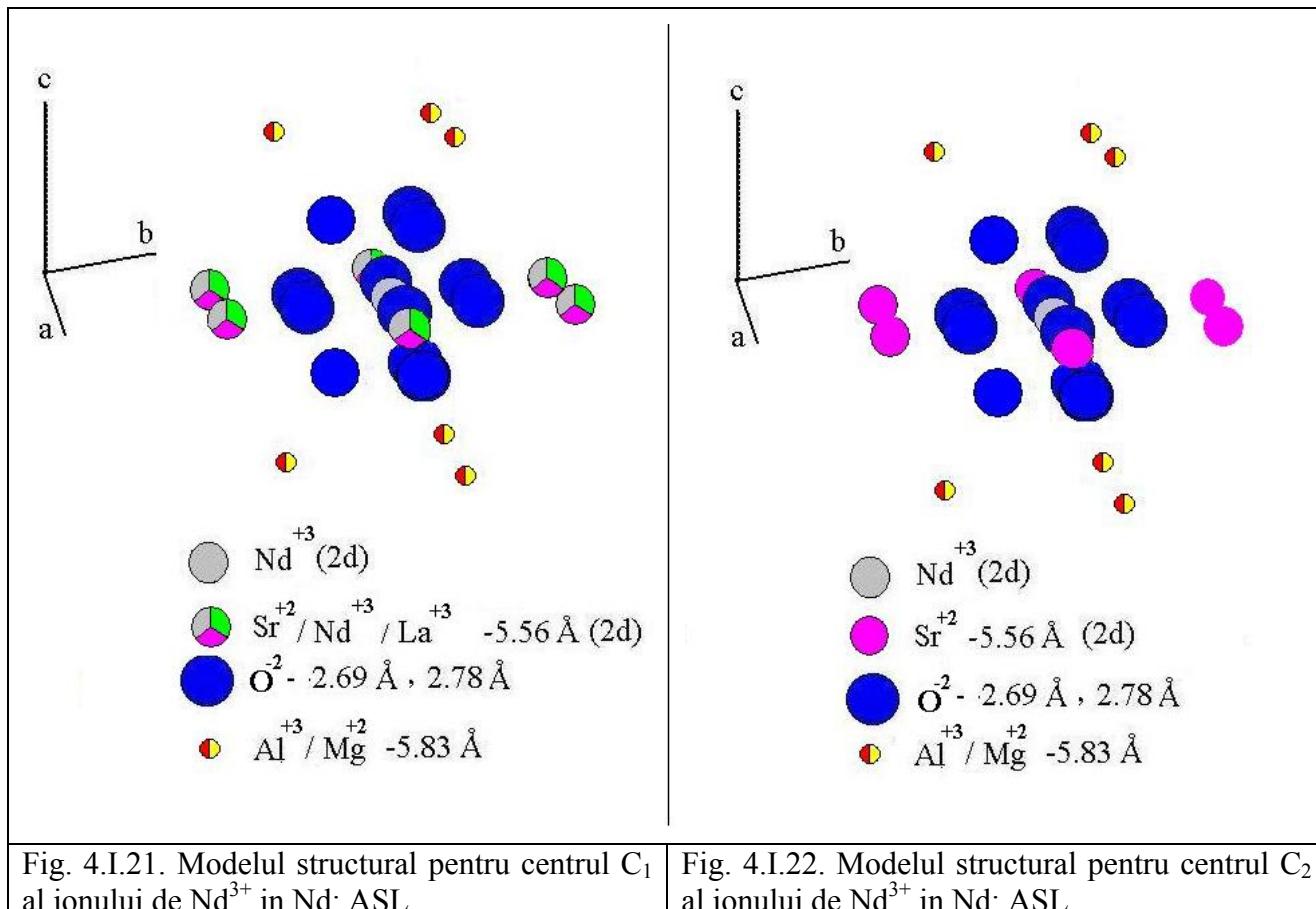
Fig. 4.I.20. Dependenta de concentratie a cinematicii emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ pentru centri C_1 si C_2 ai Nd^{3+} in probe Nd: ASL cu $x = 0.2$ si $y = 0.05 \div 0.15$ la 300K.

In domeniul de concentratie al ionilor Nd^{3+} in Nd: ASL corespunzator parametrului $y = 0.05 \div 0.15$, extinctia creste odata cu parametrul y iar cinetica emisiei incepe cu o parte ne-exponentiala care evolueaza cu legea $t^{1/2}$ urmata de o dependenta exponentiala. Acest comportament indica

existenta proceselor de transfer de energie, prima parte fiind dominata de procesul direct donor – acceptor, in timp ce evolutia exponentiala la timpi mai lungi este determinata de transfer insotit de migratie [13].

4.I.1.3.1.5. Modele structurale propuse.

Compozitia complexa a cristalului de Nd: ASL si distributia diversilor cationi in pozitii specifice ar putea induce o varietate mare de aranjari in sferele de coordinatie cationice de Sr^{2+} din jurul Nd^{3+} . In structura cristalului ASL, ionii Ln^{3+} intra in pozitii de Sr^{2+} ($2d$), in timp ce ionii Mg^{2+} , care compenseaza diferența de sarcina indusa prin aceasta substitutie, intra in subretea Al^{3+} . Intrucat razele ionice ale ionilor Ln^{3+} (La^{3+} si Nd^{3+}) sunt apropiate de cea a ionului Sr^{2+} iar raza Mg^{2+} este apropiata de cea a Al^{3+} , perturbatiile campului cristalin cauzate de aceste substitutii sunt determinate mai de grada de diferența de sarcina decat de diferența dimensională. In mod evident aceasta perturbatie ar putea duce la o usoara deplasare a anionilor apropiati si a cationilor din pozitiile normale in retea. Astfel, sursele acestor perturbatii ar putea fi vecinatatea ionilor Ln^{3+} si/sau Mg^{2+} , cel mai probabil cei situati cel mai aproape de ionul Nd^{3+} considerat. In structura ideală a $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$, un ion Nd^{3+} ($2d$) are primii sase vecini de tip Ln^{3+} si/sau Sr^{2+} situati intr-un plan oglinda perpendicular pe axa \vec{c} la 5.56 \AA , urmati de alti sase vecini la 9.62 \AA si alti sase vecini la 11.4 \AA . Cand aceste perturbatii sunt destul de mari, efectul lor ar putea fi rezolvat in spectrul optic. Concentratia relativa a ionilor ($\text{La}^{3+} + \text{Nd}^{3+}$) care intra in pozitii ($2d$) este egala cu x , in timp ce concentratia relativa a ionilor Mg^{2+} care substitue Al^{3+} ar putea fi doar $x/12$ daca Mg^{2+} ar intra in orice pozitie de Al^{3+} . Prin urmare perturbatiile de camp cristalin in cazul substitutiei cu ioni Ln^{3+} in pozitii ($2d$) sunt mai mari decat cele date de Mg^{2+} in pozitii de Al^{3+} . Astfel, putem atribui perturbatiile puternice de camp cristalin (despicarea C_1 si C_2) celor mai apropiati vecini Ln^{3+} in timp ce perturbatiile mai slabe (despicarea C'_2 si C''_2 observata la valori mici ale lui x) o putem atribui ionilor Mg^{2+} . Modelul structural propus pentru cei doi centri C_1 si C_2 presupune ca diferența dintre C_1 (Fig. 4.I.21) si C_2 (Fig. 4.I.22) este legata de prezenta ionilor perturbatori Ln^{3+} situati in sfera de coordinatie cea mai apropiata din jurul ionilor Nd^{3+} ($2d$) [24].



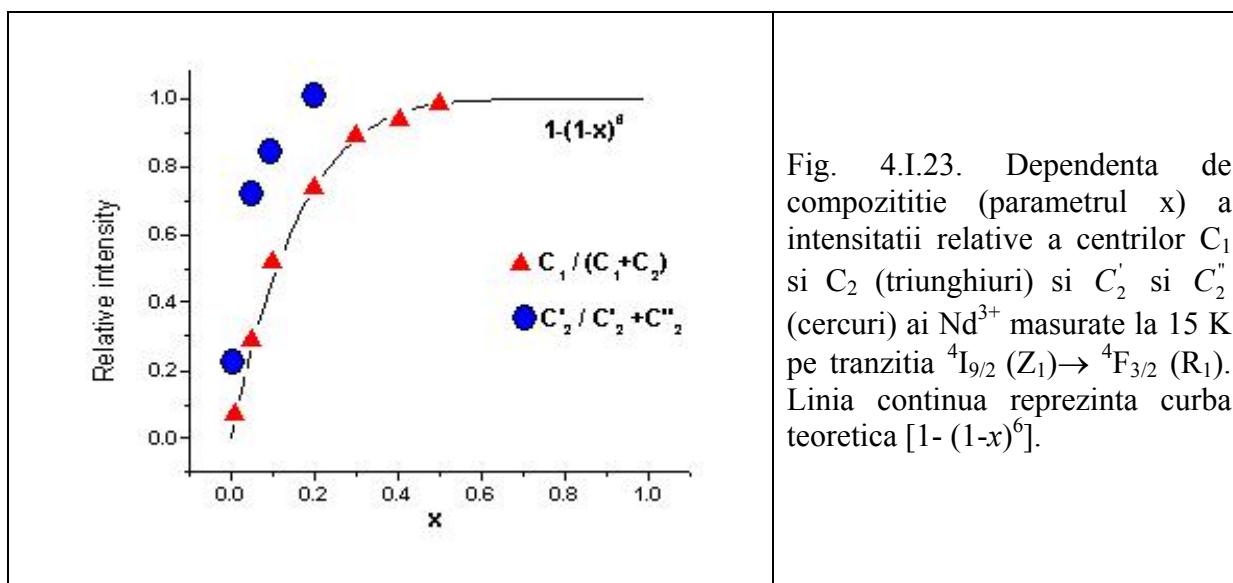
Se presupune ca centrii neechivalenți apar în urma ocupării întamplate a și echiprobabilă a pozitiei (2d) din vecinătatea cea mai apropiată a Nd³⁺ (sfera de coordonată cationică la 5.56 Å) de către unu pana la sase ioni trivalenti Ln³⁺ (Nd³⁺ sau La³⁺) care substitue ioni bivalenți de Sr²⁺.

Calcularea probabilității totale de apariție a acestor centri perturbati cu n pozitii ocupate și m pozitii posibile în sfera de coordonată din jurul ionului Nd³⁺ este

$$P_{mn} = \frac{m!}{(m-n)!n!} x^n (1-x)^{m-n} \quad (1)$$

unde x este probabilitatea de ocupare a pozitiei în aceasta sfera. Probabilitatea de apariție a centrilor fără nici un ion Ln³⁺ în prima sfera de coordonată (2d) – centrii C₂ – este $(1-x)^6$, în timp ce probabilitatea de apariție a centrilor perturbati având unul pana la sase ioni Ln³⁺ în aceasta sfera este $1 - (1-x)^6$ – centrii C₁.

Dependenta de compozitie a intensitatii relative a centrului C₁ și C₂ în raport cu intensitatea totală a spectrului (C₁ + C₂' + C₂") satisfac legea $1 - (1-x)^6$ pe tot domeniul compozitional studiat (Fig. 4.I.23).



Acest model structural este sustinut de cinetica de emisie a centrilor C_1 si C_2 . Aceasta difera doar in partea de inceput in primele ~ 200 μ s, unde cinetica centrului C_1 este mai rapida datorita posibilitatii de pozitionare a ionilor Nd^{3+} in prima sfera de coordinatie ($2d$), in timp ce in cazul centrului C_2 acest lucru este exclus datorita structurii centrului.

Despicarea liniei centrului C_2 observata la valori mici ale parametrului x , unde liniile sunt mai inguste, ar putea fi legata de efectul perturbator dat de substitutia Mg^{2+}/Al^{3+} : este foarte posibil ca linia ingusta C_2'' pozitionata la energia mai mare sa se datoreze ionilor Nd^{3+} care sa aiba ca vecini cei mai apropiati doar ioni Sr^{2+} si Al^{3+} iar compensarea de sarcina cu ioni Mg^{2+} sa aiba loc la distanta; linia componentei C_2' , a carei intensitate creste puternic cu parametrul x devenind C_2 (pentru $x > 0.2$), corespunde unei colectii de centri de Nd^{3+} in a caror vecinatate apropiata sa fie situati ioni Mg^{2+} . Intensitatea relativa a liniilor C_2' si C_2'' (Fig. 4.I.9) nu poate fi descrisa ca fiind o plasare intamplatoare a ionilor Mg^{2+} in vecinatatea ionului Nd^{3+} ceea ce indica un grad mare de corelatie care aparent creste cu x ; acest lucru este normal avand in vedere rolul de compensator de sarcina al Mg^{2+} . Efectul perturbator al Mg^{2+} nu poate fi observat in linia larga a centrului C_1 . Pentru acest centru, cresterea lui x ar putea de asemenea stimula prezenta ionilor Mg^{2+} in pozitii apropiate de Nd^{3+} pentru compensarea ionilor La^{3+} vecini. Despicarea liniei centrului C_2 (C_2' , C_2'') in tranzitia $^4I_{9/2} (1) \rightarrow ^4F_{3/2} (1)$ la valori ale lui x foarte mici ($x = 0.01$) este doar de ~ 4 cm^{-1} in timp ce distanta dintre C_2' - C_1 este de ~ 11 cm^{-1} . Acest lucru impreuna cu largimea de linie si micile schimbari de

pozitie ale lui C_2 sunt in consens cu perturbatia de camp cristalin indusa de ionii Mg^{2+} situati in apropierea ionilor Nd^{3+} . Efectul perturbator al ionilor La^{3+} (Nd^{3+}) in urmatoarele sfere ($2d$) contribuie la largirea liniilor celor doi centri C_1 si C_2 .

Cu ajutorul acestor modele structurale s-a demonstrat ca aceasta dezordine induce o modificare complexa a perturbatiilor de camp cristalin iar efectul global consta in aparitia unei multitudini de pozitii ale caror caracteristici sunt determinate de raportul dintre efectele spectrale rezolvate si nerezolvate produse de aceste perturbatii, compozitia cristalului precum si de tipul de distributie a perturbatorilor in retea.

4.I.1.3.2. Cristale $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu parametrul $x \rightarrow 1$ (Nd: LMA).

Investigarea sistemului $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu valoari mari ale parametrului compozitional x ($x \rightarrow 1$, Nd: LMA) constituie o continuare fireasca a cercetarilor prezентate in subcapitolul anterior. Au fost realizate investigatii spectroscopice de inalta rezolutie la temperatura camerei si la temperaturi joase pentru a studia influenta compozitiei cristalului Nd: LMA asupra proprietatilor spectrale si pentru o mai buna intrelegere a structurii de centri neechivalenți.

Primele studii referitoare la florescenta ionilor Nd^{3+} dopati in hexaaluminatul de lantan si magneziu $La_{1-y}Nd_yMgAl_{11}O_{19}$ [25] (Nd: LMA cu $x = 1$) si obtinerea emisiei laser in domeniul $1\mu m$ [26] au dus la intensificarea cercetarilor asupra cresterii cristalelor $La_{1-y}Nd_yMgAl_{11}O_{19}$ si a aplicatiilor laser ale acestora [27-35].

4.I.1.3.2.1 Spectre de absorbtie.

Spectrele de absorbtie de inalta rezolutie la $15K$ ale ionilor Nd^{3+} in cristale $Sr_{1-x}La_x-yNd_yMg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu valori mari ale parametrului compozitional ($x = 0.8$ si 1.0) si acelasi continut de Nd ($y = 0.05$), au fost masurate in lumina nepolarizata cu directia de propagare in lungul axei \vec{c} . Pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (Fig. 4.I.24) spectrele prezinta o structura cu doua componente (I si II) in fiecare tranzitie interStark, asemanatoare cu ceea ce s-a obtinut in literatura [36].

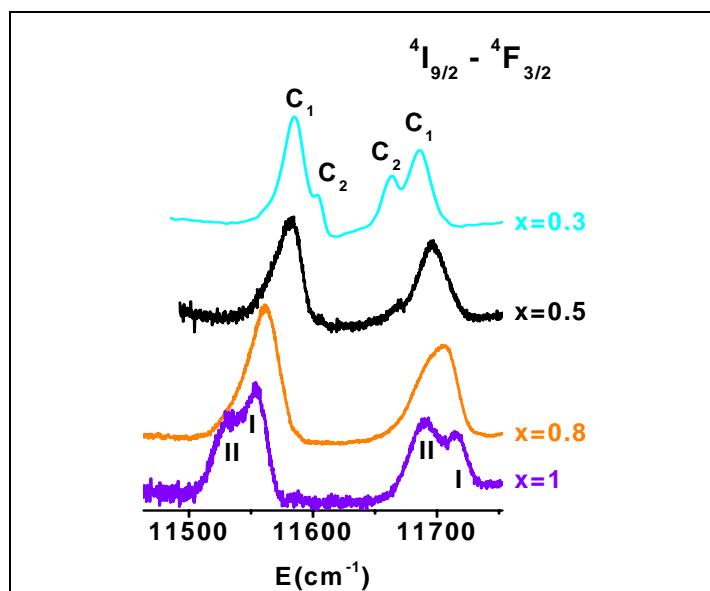


Fig. 4.I.24. Spectrele de absorbtie la 15K ale Nd³⁺ pe tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ in Nd: ASL si Nd: LMA cu acelasi continut de Nd³⁺ (y = 0.05).

Despicarea multipletului $^4F_{3/2}$ pentru centri I si II in Nd: LMA, in jur de 144 cm^{-1} pentru $x = 0.8$ si 161 cm^{-1} pentru $x = 1$, este mult mai mare decat pentru centrii C₁ si C₂ in Nd: ASL.

Pentru a determina structura de centri ai Nd³⁺ in Nd: LMA (cu $x = 1$), au fost investigate si alte tranzitii la temperaturi joase [37]. O dependenta interesanta de componitie este observata in spectrul de absorbtie al Nd³⁺ in cazul tranzitiei $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ la 15K (Fig. 4.I.25). In timp ce pentru valori foarte mici ale parametrului componitional x (Nd: ASL) au fost observate doua peak-uri separate de $\sim 2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$, la valori mai mari ale lui x ($x < 0.5$) se observa doar o linie asimetrica. La capatul seriei, $x = 0.8$ si $x = 1$, spectrele arata trei linii principale (I, II si III) dupa cum se observa in figura 4.I.25. Liniile centrilor II si III sunt deplasate catre energii mai mici fata de centrul I, cu $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ si respectiv $\sim 200\text{ cm}^{-1}$. Liniile sunt asimetrice si largite neomogen ($10\text{ - }15\text{ cm}^{-1}$ pentru centrul I, $25\text{ - }30\text{ cm}^{-1}$ pentru centrul II, si $15\text{ - }25\text{ cm}^{-1}$ pentru centrul III) indicand faptul ca in jurul ionilor Nd³⁺ exista dezordine structurala mare. Intensitatea liniilor centrilor II si III creste cu parametrul de componitie x. In probele cu $x = 0.8$ si $x = 1$ in tranzitia hipersenzitiva $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ (Fig. 4.I.26) se observa si centrul III, liniile fiind mai intense cu cresterea parametrului x.

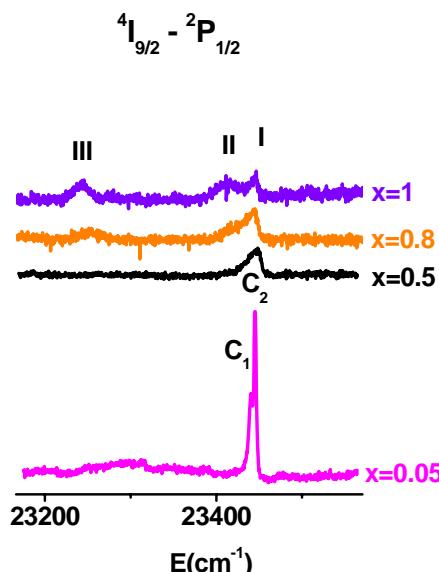


Fig. 4.I.25. Spectrele de absorbtie Nd^{3+} la 15K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ a probelor $x \leq 0.5$, $y = 0.05$ (Nd: ASL) si $x = 0.8, 1$, $y = 0.05$ (Nd: LMA).

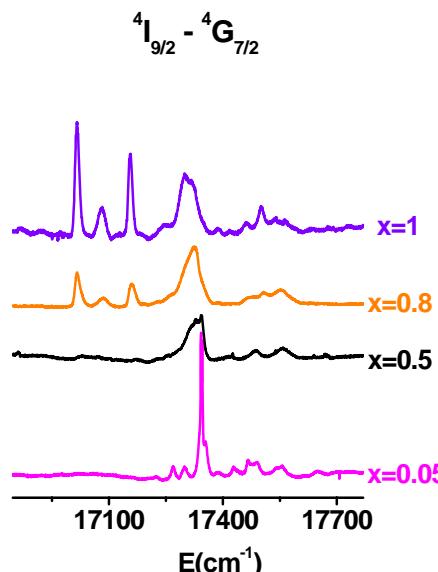


Fig. 4.I.26. Spectrele de absorbtie ale Nd^{3+} la 15K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ a probelor $x \leq 0.5$, $y = 0.05$ (Nd: ASL) si $x = 0.8, 1$, $y = 0.05$ (Nd: LMA).

4.I.1.3.2.2. Spectre de absorbtie in lumina polarizata.

Pentru proba Nd: LMA cu parametrul compositional $x = 0.8$ si $y = 0.05$ au fost masurate spectre de absorbtie in lumina polarizata la 15 si 300K in mai multe regiuni spectrale. In figurile 4.I.27 si 4.I.28 sunt prezentate spectrele de absorbtie in lumina polarizata la 300 si respectiv 15 K in regiunea spectrala $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$. Asa cum se observa din figurile respective, efectele de polarizare sunt foarte puternice [37]. In spectrul de absorbtie la 15K cu polarizare π , linia $^4\text{F}_{3/2}$ (1) este structurata si slaba ca intensitate iar linia $^4\text{F}_{3/2}$ (2) dispare complet. Se observa ca spectrele de absorbtie in lumina polarizata cu polarizare σ sunt mult mai intense decat spectrele cu polarizare π .

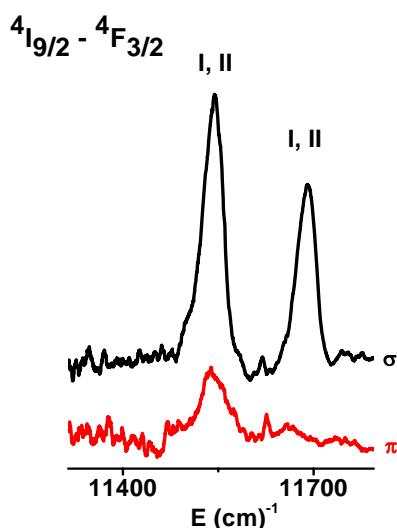


Fig. 4.I.27. Spectrele de absorbtie in lumina polarizata la 300K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ a Nd^{3+} in Nd: LMA cu $x = 0.8$, $y = 0.05$.

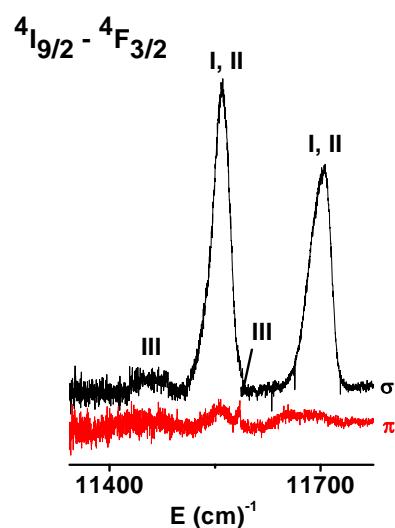


Fig. 4.I.28. Spectrele de absorbtie in lumina polarizata la 15K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ a Nd^{3+} in Nd: LMA cu $x = 0.8$, $y = 0.05$.

Au fost observate efecte de polarizare importante atat in tranzitia hipersenzitiva $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ cat si in tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ considerata ca fiind sensibila la vecinatatea locala a ionului Nd^{3+} .

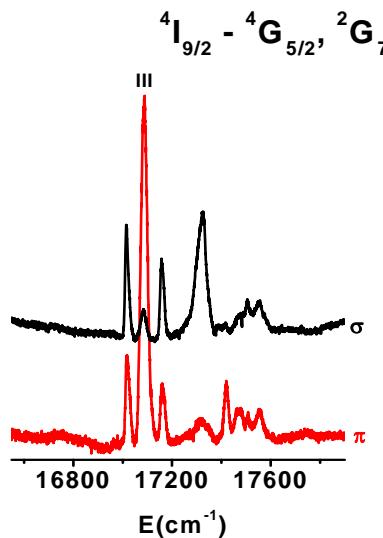


Fig. 4.I.29. Spectrele de absorbtie in lumina polarizata la 15K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ a Nd^{3+} in Nd: LMA cu $x = 0.8$, $y = 0.05$.

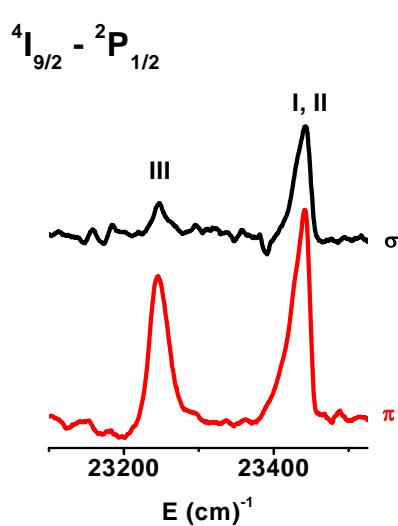
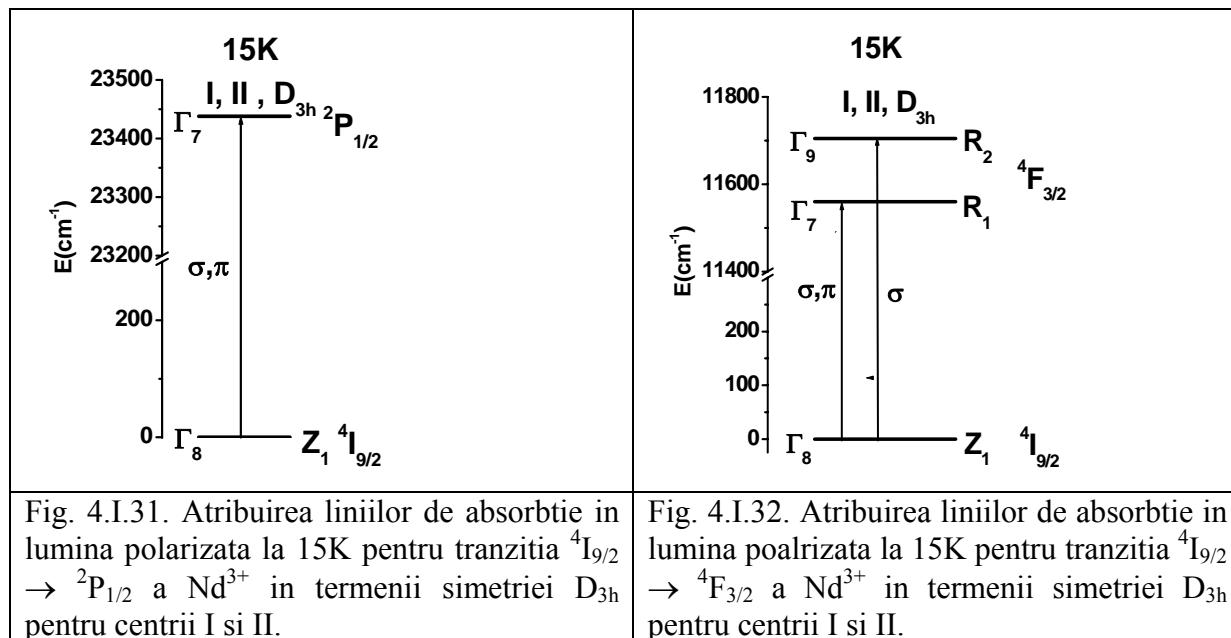


Fig. 4.I.30. Spectrele de absorbtie in lumina polarizata la 15K pentru tranzitia $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ a Nd^{3+} in Nd: LMA cu $x = 0.8$, $y = 0.05$.

Pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ (Fig. 4.I.29), in grupul de trei linii atribuit centrului III efectele de polarizare sunt evidente, una din linii fiind mult mai intensa in spectrul π decat in σ . In tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (Fig. 4.I.30) spectrul π este mult mai intens decat spectrul σ , iar ambele linii atat cea a dubletului (I si II) cat si cea atribuita centrului III apar de asemenea in ambele polarizari.

Efectele de polarizare observate in mai multe tranzitii in spectrele de absorbtie la temperatura camerei si la 15K pot fi explicate, de asemenea, in termenii simetriei locale D_{3h} .

Din spectrele de absorbtie in lumina polarizata pentru $x = 0.8$, $y = 0.05$ au putut fi atribuite liniile de absorbtie la 15K in termenii simetriei D_{3h} pentru centrii I si II. De exemplu, linia dubletului I si II in tranzitia $Z_1(\Gamma_8) \rightarrow ^2P_{1/2}(\Gamma_7)$ (Fig. 4.I.31) este observata in ambele polarizari. De asemenea, si in cazul tranzitiei $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (Fig. 4.I.32) linia $Z_1(\Gamma_8) \rightarrow R_1(\Gamma_7)$ este observata in ambele polarizari iar linia $Z_1(\Gamma_8) \rightarrow R_2(\Gamma_9)$ este observata doar in spectrul σ . Toate aceste tranzitii satisfac regulile de selectie pentru simetria locala D_{3h} . Reprezentari ireductibile au fost asociate nivelor Stark ale mai multor multipleti J .



Interpretarea datelor de absorbtie in lumina polarizata pentru centrul III este mult mai dificila si indica o evidenta micsorare de simetrie fata de cea de baza, D_{3h} . In tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ ($\Gamma_7 + \Gamma_8 + \Gamma_9$) daca simetria locala ar fi D_{3h} ar trebui sa se observe doar doua linii in spectrul σ si una in π . Prezenta a trei linii in ambele polarizari sugereaza o simetrie mai joasa decat D_{3h} pentru centrul III, probabil C_{2v} .

Pentru a elucida structura centrilor I, II si III observati in probele $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu valoari mari ale parametrului compozitional x ($x \rightarrow 1$) s-au analizat datele spectroscopice obtinute in corelatie cu rezultatele anterioare de raze X, care sugereaza o deviere de la structura de tip magnetoplumbita ideală și posibilitatea ca simetria locală a pozitiilor Nd să fie mai joasă decât D_{3h} .

Deoarece largimea liniilor centrului I este de $\sim 10 - 15 \text{ cm}^{-1}$, mult mai mică decât cea a centrului II $\sim 25 - 30 \text{ cm}^{-1}$, se poate presupune că ei corespund unor grade de dezordine diferite în vecinătatea cationică, lucru sugerat și de spectrele de absorbtie în lumina polarizată care indică o micsorare în simetrie față de D_{3h} în cazul centrului III. Datele obtinute nu sunt suficiente pentru propunerea unor modele concrete și urmează să fie continuăt cu masuratori de excitare selectivă.

Conluzii

Studiile efectuate in cadrul acestui subcapitol pentru hexaaluminati de strontiu si lantan dopat cu Nd au cuprins:

- cresteri de cristale Nd: ASL cu diferite componetii in domeniul $0.01 \leq x \leq 1$;
- caracterizare structurala a cristalelor prin difractie de raze X;
- investigatii spectroscopice de inalta rezolutie la diferite temperaturi: absorbtie, emisie, polarizare, cinetica emisiei;
- analiza datelor obtinute si modelari structurale, stabilirea componetilor optime pentru realizarea laserilor cu mediu activ Nd: ASL;

Analiza spectrelor optice ale Nd: ASL a evideniat diferente semnificative intre spectrele Nd^{3+} in cristalele $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu valori mici ale parametrului x ($x \leq 0.5$) si cele cu valori mari ale parametrului componitional x ($x > 0.8$).

In hexaaluminatii de tip $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu $x \leq 0.5$ s-a evideniat pentru prima data in spectrele optice existenta a doi centri structurali, C_1 si C_2 , dependenti de componetie (in special de parametrul x).

S-au obtinut urmatoarele rezultate originale:

- (i) caracteristicile spectrale (nivele energetice, largimi de linii, polarizari, cinetica emisiei, parametri de camp cristalin, etc) ale celor doi centri;
- (ii) modele structurale pentru acestei centri pe baza corelarii datelor spectrale cu structura cristalelor. S-a stabilit ca diferențele intre cei doi centri sunt legate de dezordinea in reteaua cationica, ca efecte ale diferenței de sarcina intre ionii ce ocupă aceleasi pozitii cristalografice (Sr^{2+} , Nd^{3+} si La^{3+} si respectiv Mg^{2+} si Al^{3+});
- (iii) parametrii spectrali functie de componetie in scopul optimizarii eficientei de emisie laser. S-au adus argumente pentru folosirea componetilor ce permit dominarea unui singur centru. In cazul pompajului cu dioda laser s-a stabilit ca centrul C_1 , dominant in cristalele cu parametrul de componetie $x \geq 0.4$ este favorabil spectral pentru emisia laser.

In hexaaluminatii $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu $x > 0.8$ s-a evideniat existenta a trei centri structurali si din analiza datelor spectrale s-a concluzionat ca aceste componetii sunt mai defavorabile emisiei laser la 900 nm.

Rezultatele obtinute arata ca hexaaluminatii $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ cu parametru componitional x relativ mare ($x \sim 0.4$), permit construirea unor laseri cu solid cu pompaj cu diode

laser, cu generare redusa de caldura si emisie foarte eficienta la ~ 900 nm, oferind mari perspective privind obtinerea de radiatie laser in albastru (la ~ 450 nm) prin procese de dublare a frecventei de emisie.

4.I.2. Nd³⁺ in sesquioxizi Ln₂O₃ ceramici.

Sesquioxizii cubici Ln₂O₃ (Y₂O₃, Sc₂O₃) prezinta interes ca materiale laser datorita stabilitatii chimice si fizice inalte, proprietatilor mecanice, termice si optice. Concentratia mare de pozitii cristalografice, coordinatia anionica (6) si distantele cation-cation mici conduc la puternice interactii de camp cristalin si la afectarea centroizilor niveelor de energie (caborati in energie); aceste particularitati ale structurii de nivele energetice pot deschide posibilitatea unor noi domenii de emisie laser.

Astfel, interesul cercetarii prezente s-a concentrat asupra sesquioxizilor Y₂O₃ si Sc₂O₃ materiale ceramice transparente dopate cu ioni Nd³⁺. Studiile recente pe aceste sisteme ceramice nu au cuprins si investigatii spectroscopice de inalta rezolutie, care pot aduce informatii despre asemanarile sau deosebirile de monocristale. Studiile noastre s-au axat pe acest tip de investigatii si au cuprins masuratori de absorbtie, emisie si cinetica emisiei ionilor Nd³⁺ dopati in Y₂O₃ si Sc₂O₃ ceramici.

4.I.2.1. Nd³⁺: Y₂O₃ ceramic transparent.

4.I.2.1.1. Spectre de absorbtie.

Masuratorile de absorbtie pe probe ceramice de Y₂O₃: Nd³⁺ dopate cu Nd in concentratii de la 0.1 at% pana la 10 at% au fost efectuate in intervalul (10000 - 23000) cm⁻¹ la temperaturi joase si 300K si realizate cu ajutorul montajului din figura 3.1a din capitolul 3.

Spectrele de absorbtie la 15K pentru Nd³⁺: Y₂O₃ contin pe langa liniile principale (N) ale Nd³⁺ si cativa sateliti (doi principali) foarte apropiati de liniile N si benzi vibronice. La concentratii pana la ~ 1 at% (Fig. 4.I.33), pozitiile liniilor principale in tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ corespund celor raportate pentru Nd³⁺: Y₂O₃ in monocristale [38], linii care au fost atribuite ionului de Nd³⁺ situat in pozitii cu simetrie C₂. Pentru Nd³⁺ situat in pozitii cu simetrie C_{3i} sunt posibile doar tranzitii de dipol magnetic in care nivelele initiale si terminale trebuie sa indeplineasca conditia $\Delta J = 0, \pm 1$. In tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ (Fig. 4.I.34) permisa de dipol magnetic s-a observat o linie aditionala la 18743 cm⁻¹ care nu face parte din subnivele Stark ale nivelului $^4G_{7/2}$, deci absorbtia ar putea fi atribuita ionilor Nd situati in pozitii C_{3i}. Pentru aceeasi tranzitie, a fost raportata o linie de absorbtie a Nd situat in pozitii octaedrice in YAG [39].

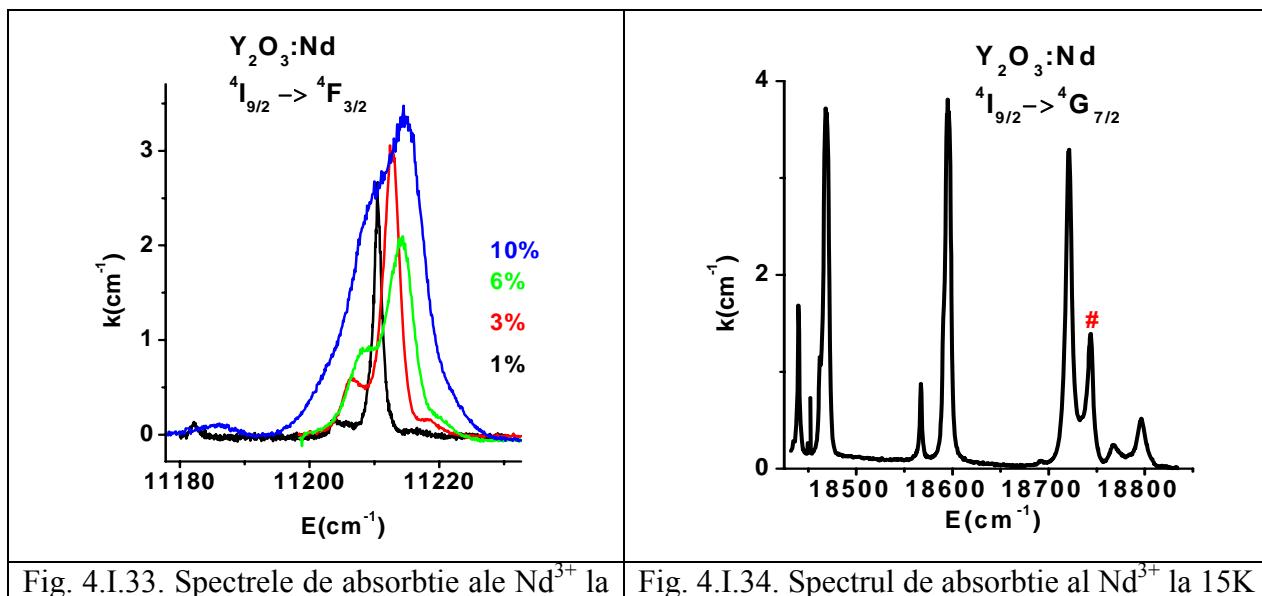


Fig. 4.I.33. Spectrele de absorbtie ale Nd³⁺ la 15K pentru tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ pe probe de Y₂O₃ cu diferite concentratii de Nd³⁺.

Fig. 4.I.34. Spectrul de absorbtie al Nd³⁺ la 15K pentru tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$ in Y₂O₃ (# -18744 cm⁻¹ tranzitie de dipol magnetic permisa).

Efectele de concentratie observate in spectrele de absorbtie ale Nd³⁺ in Y₂O₃ constau in: deplasarea liniilor principale si a satelitilor, cresterea intensitatilor satelitilor M₁ si M₂, insa raportul de intensitati de 2/1 se mentine cu cresterea concentratiei de Nd (Fig. 4.I.35 si Fig. 4.I.36). Spectrele de absorbtie evidentaiza o despicare de camp cristalin foarte puternica (~ 200 cm⁻¹) a multipletului ${}^4F_{3/2}$.

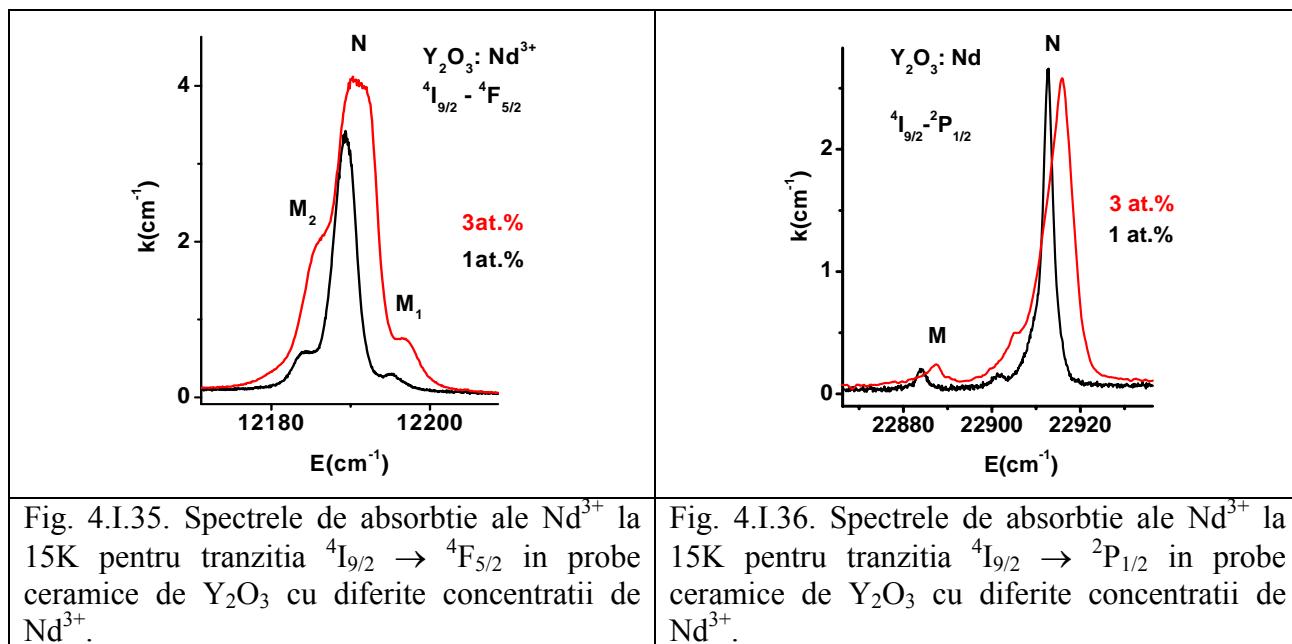


Fig. 4.I.35. Spectrele de absorbtie ale Nd³⁺ la 15K pentru tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ in probe ceramice de Y₂O₃ cu diferite concentratii de Nd³⁺.

Fig. 4.I.36. Spectrele de absorbtie ale Nd³⁺ la 15K pentru tranzitia ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ in probe ceramice de Y₂O₃ cu diferite concentratii de Nd³⁺.

Dependenta de concentratie a intensitatilor relative ale satelitilor fata de linia principala sau satelitii intre ei, sugereaza ca acestia corespund perechilor de ioni de Nd^{3+} . Raportul intensitatilor si datele structurale ale Y_2O_3 : Nd^{3+} permit atribuirea acestor linii ($M_1 - M_2$) la doua tipuri de perechi: perechi de centri identici de Nd^{3+} situati in cele mai apropiate distante cel mai probabil $Nd(C_2) - Nd(C_2)$ (8 pozitii la distante mai mici de 4 Å) si perechi de Nd cu centri diferiti $Nd(C_2) - Nd(C_{3i})$ (4 pozitii la distante mai mici de 4 Å). Distantele intre ionii Nd situati in pozitii cationice cu simetrii C_2 respectiv C_{3i} in Y_2O_3 sunt prezentate in tabelul 4.I.8.

Tabel 4.I.8. Distante intre tipuri de perechi cationice in Y_2O_3 .

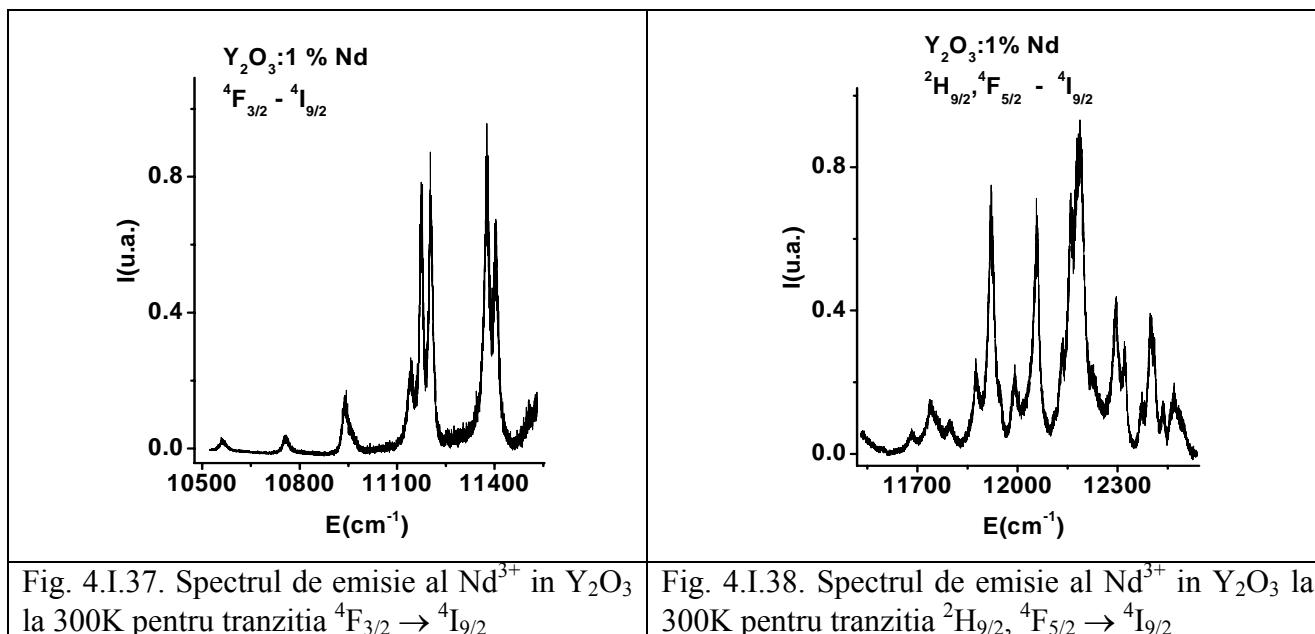
Nr.crt.	Tipuri de perechi			
	C_2-C_2		C_2-C_{3i}	
	Nr. atomi	Distanta intre atomi (Å)	Nr. atomi	Distanta intre atomi (Å)
1	4	3.5373	2	3.5216
2	4	4.0054	2	3.5373
3	2	5.3021	2	3.9915
4	4	5.3437	4	4.0054
5	4	6.0904	2	5.3021

La concentratii mai mari de Nd sunt observati sateliti aditionali. Largirea neomogena a liniilor principale (N) la concentratii mai mari se datoreaza nerezolvareii satelitilor corespunzatori perechilor sau asocierii mai multor ioni Nd^{3+} si conectate cu: densitatea mare de cationi in Y_2O_3 , interactiile $Nd^{3+} - Nd^{3+}$ si tensiunile induse in material de ionii Nd^{3+} mai mari ca Y^{3+} .

4.I.2.1.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie ale Nd^{3+} in Y_2O_3 la temperatura camerei au fost masurate pentru tranzitia $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ prin excitare cu laser YAG: Nd cu $\lambda = 532$ nm. Spectrele au fost realizate cu ajutorul montajului din figura 3.2a prezentat in capitolul 3.

Simultan cu emisia din domeniul 11000 cm^{-1} pentru $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (Fig. 4.I.37) s-a observat si emisia in domeniul 12000 cm^{-1} atribuita tranzitiei $^2H_{5/2}, ^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (Fig. 4.I.38), efect asociat cu fenomenul de termalizare.



Din spectrele de absorbtie si emisie s-a obtinut o schema de nivele de energie pentru ionul Nd³⁺ in Y₂O₃ ceramic transparent prezentata in tabelul 4.I.9, schema care corespunde cu cea raportata pentru Nd in Y₂O₃ monocristal [38].

Tabel 4.I.9. Componentele Stark ale multipletilor ionului Nd³⁺: Y₂O₃ ceramic transparent.

Multipleti electronici	Componentele Stark (cm ⁻¹)
⁴ I _{9/2}	0, 29, 267, 447, 643
⁴ I _{11/2}	1897, 1935, 2147, 2271, 2331, 2359
⁴ I _{13/2}	3814, 3840, 4093, 4200, 4280, 4305, 4329
⁴ I _{15/2}	5709, 5726, 6060, 6162, 6315, 6415, 6401, 6443, 6479
⁴ F _{3/2}	11208, 11404
⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	12138, 12321, 12396, 12436, 12492, 12554, 12642, 12716
⁴ F _{7/2}	13180, 13310, 13421, 13501
⁴ S _{3/2}	13392, 13415
⁴ F _{9/2}	14426, 14524, 14573, 14723
² H _{11/2}	15709, 15727, 15756, 15870, 15944, 16024
⁴ G _{5/2}	16590, 17030, 17309
² G _{7/2}	16767, 16903, 17114, 17215
⁴ G _{7/2}	18464, 18592, 18718, 18743, 18794
⁴ G _{9/2}	19177, 19193, 19211, 19271, 19286
² K _{15/2} + ² D _{3/2} ++ ² G _{9/2} + ⁴ G _{11/2}	20477, 20506, 20599, 20609, 20718, 20752, 20808, 20927, 20935, 20955, 21034, 21438, 21598, 21697
² P _{1/2}	22912

4.I.2.1.3. Cinetica emisiei.

Cinetica emisiei nivelului metastabil $^4F_{3/2}$ al ionului de Nd^{3+} in Y_2O_3 la 300 K a fost masurata in urma excitarii cu armonica a doua a laserului YAG: Nd cu puls scurt de ≈ 10 ns (montajul 3.2a). Cinetica emisiei este exponentiala la o concentratie de 0.1 at.% Nd, cu un timp de viata masurat de $\tau_0 \approx 310$ μ s. Se observa un efect puternic de concentratie in cinetica emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ ilustrat in figura 4.I.39. Acest lucru sugereaza existenta proceselor de transfer de energie in Nd: Y_2O_3 , in special legat de densitatea mare de cationi. Analiza curbelor de dezexcitare a luminescenteii s-a efectuat in termenii proceselor de transfer direct prin relaxare incrucisata si transfer asistat de migratia energiei. [40]. Teoria proceselor de transfer de energie a fost prezentata in detaliu in capitolul 1.

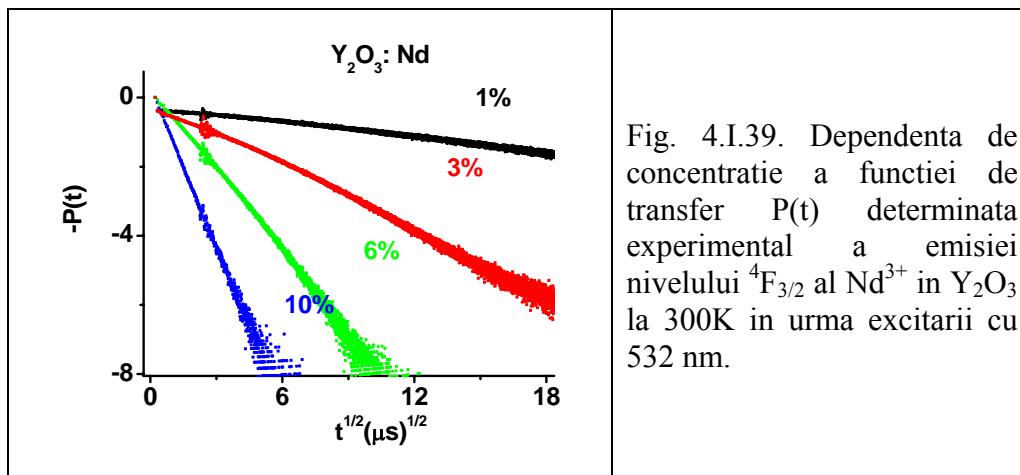


Fig. 4.I.39. Dependenta de concentratie a functiei de transfer $P(t)$ determinata experimental a emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} in Y_2O_3 la 300K in urma excitarii cu 532 nm.

Pentru nivelul $^4F_{3/2}$ al ionului Nd^{3+} in Y_2O_3 tranzitiile implicate in procesele de relaxare incrucisata sunt: $(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) : (^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2})$, $(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}) : (^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$ iar in procesul rezonant avem tranzitiile: $(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) : (^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2})$ [40]. Dupa cum se observa, tranzitiile implicate in transfer nu sunt permise de dipol magnetic deoarece este foarte putin probabil ca Nd (C_{3i}) sa fie implicat in procese de relaxare incrucisata, si deci in procesele de transfer sunt implicati numai Nd in pozitii C_2 . Contributia quadrupolară este neglijabila, elementele de matrice reduse $\langle\langle U^{(2)} \rangle\rangle$ sunt 0, cu exceptia tranzitiei $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ pentru care valoarea este foarte mica (0.0001), de unde putem spune ca mecanismul de extincție al emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ este determinat de interacțiile de dipol - dipol electric si de interacțiile de super schimb. Din datele experimentale ale cineticii

emisiei s-a calculat microparametrul de transfer dipol - dipol electric $C_{DA} \sim 4.5 \times 10^{-39} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^6$ (Ec. 28, capitolul 1) si o rata de interactie pe distanta scurta (Ec. 29, capitolul 1) de $W > 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Eficienta cuantica relativa η a emisiei nivelului ${}^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} in Y_2O_3 in functie de concentratia de ioni Nd a fost estimata ca fiind raportul dintre aria de sub curba de extinctie corespunzatoare fiecarei concentratii de Nd si aria de sub curba de extinctie a probei cu cel mai mic continut de Nd (0.1 at %) (Fig. 4.I.40). Cresterea concentratiei de Nd in Y_2O_3 duce la miscorarea puternica a eficientei cuantice, toata excitatia pierduta neradiativ prin procesul de relaxare incruisata transformandu-se in caldura. Acest lucru limiteaza posibilitatile utilizarii in laseri a ceramicilor de Y_2O_3 dopate cu concentratii mari de Nd. Scaderea eficientei cuantice a emisiei nivelului metastabil ${}^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} : Y_2O_3 cu concentratia sugereaza necesitatea limitarii concentratiei de Nd^{3+} la ~ 1%.

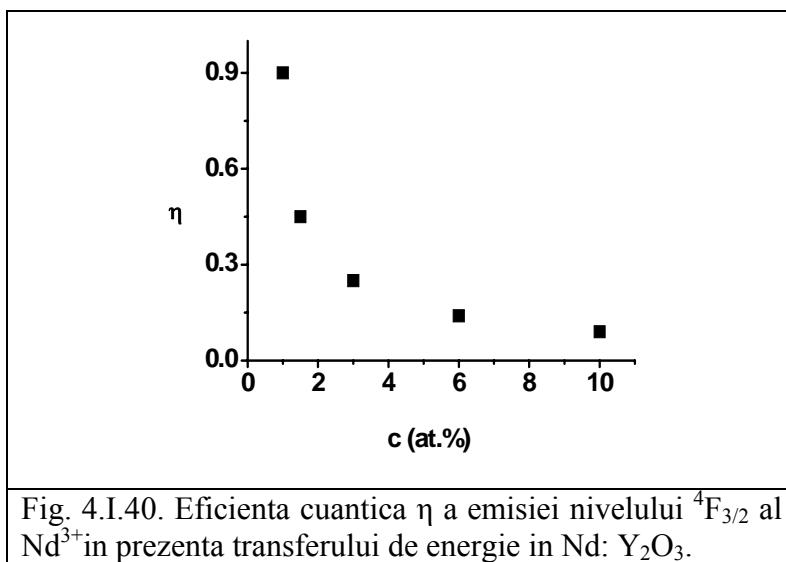


Fig. 4.I.40. Eficienta cuantica η a emisiei nivelului ${}^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} in prezena transferului de energie in Nd: Y_2O_3 .

4.I.2.2. Nd^{3+} : Sc_2O_3 ceramic transparent.

4.I.2.2.1. Spectre de absorbtie.

Masuratorile de absorbtie au fost efectuate in domeniul spectral ($10000 - 23000 \text{ cm}^{-1}$) la 15 si 300K pe probe ceramice de Sc_2O_3 : Nd^{3+} cu concentratii de 0.3 at% si 0.5 at% Nd cu ajutorul montajului din figura 3.1a. din capitolul 3. Spectrele de absorbtie ale ionului Nd^{3+} in Sc_2O_3 prezinta linii foarte inguste ale caror pozitii, intensitati relative si largimi de linii sunt asemanatoare cu cele obtinute pe monocristale [41] si pot fi atribuite ionului Nd^{3+} situat in pozitii cu simetrie joasa C_2 .

Spectroscopia de inalta rezolutie la temperaturi joase a Nd in probe ceramice de Sc_2O_3 pentru tranzitiile ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ (Fig. 4.I.41) si ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ (Fig. 4.I.42) pune in evidenta o structura multisite ce poate fi legata de perechile de ioni Nd^{3+} situate in pozitii apropiate in retea. Au fost determinate distantele dintre ionii Nd^{3+} situati in pozitii cationice cu simetrii C_2 respectiv C_{3i} in Sc_2O_3 .(tabel 4.I.10). Se observa ca distantele intre perechile de Nd din Sc_2O_3 sunt mai mici decat distantele perechilor de Nd in Y_2O_3 .

Tabel 4.I.10. Distante intre tipuri de perechi cationice in Sc_2O_3 .

Nr.crt.	Tipuri de perechi					
	C_2-C_2		C_2-C_{3i}		$\text{C}_{3i}-\text{C}_{3i}$	
	Nr. atomi	Distanta intre atomi (\AA)	Nr. atomi	Distanta intre atomi (\AA)	Nr. atomi	Distanta intre atomi (\AA)
1	4	3.28	2	3.27	6	4.92
2	4	3.72	2	3.71	12	6.96
3	2	4.92	4	5.91	8	8.53
4	4	4.96	4	6.16	6	9.84
5	4	5.65	2	7.49	24	11.01

Intensitatatile relative ale acestor sateliti indica faptul ca distributia ionilor Nd^{3+} in pozitiile disponibile este intamplatoare, fara regiuni de aglomerari de Nd.

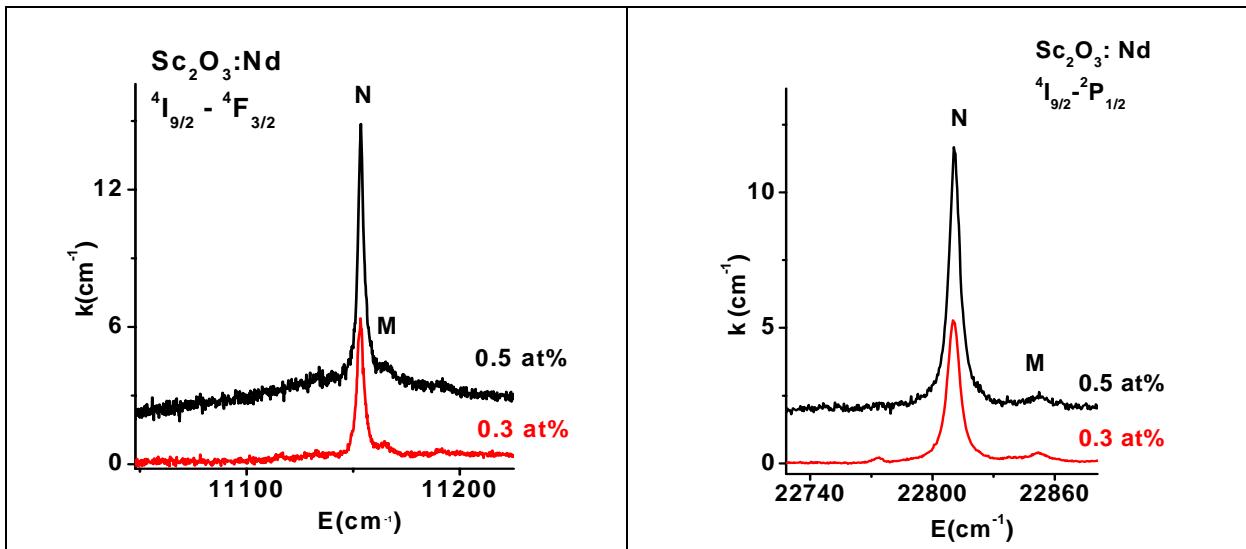


Fig. 4.I.41. Spectrele de absorbtie ale Nd^{3+} la 15K pentru tranzitia ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ pe probe ceramice de Sc_2O_3 cu 0.3 at% si 0.5 at% Nd^{3+}

Fig. 4.I.42. Spectrele de absorbtie ale Nd^{3+} la 15K pentru tranzitia ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ pe probe ceramice de Sc_2O_3 cu 0.3 at% si 0.5 at% Nd^{3+}

Spectrele de absorbtie la 300K evidențiază două lungimi de undă în domenii convenabile pompajului cu dioda laser: în spectrul de absorbtie pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ există două asemenea benzi, 808.3 nm cu secțiunea eficace de absorbtie $\sigma_{a,eff} \sim 4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ și 825.7 nm cu secțiunea eficace de absorbtie $\sigma_{a,eff} \sim 7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Ambele lungimi de undă corespund tranzitilor de pe cel mai jos nivel Stark Z_1 al nivelului fundamental $^4I_{9/2}$. Spectrul de absorbtie pentru tranzitia $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ conține două linii, 897.1 nm ($\sigma_{a,eff} \sim 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), care corespunde tranzitiei $Z_1 \rightarrow R_2$ și 880.2 nm care corespunde tranzitiei $Z_2 \rightarrow R_1$ cu $\sigma_{a,eff} \sim 2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Spectrele de absorbtie evidențiază o despăcere de camp cristalin foarte puternica (251 cm^{-1}) a multipletului $^4F_{3/2}$.

4.I.2.2.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie a probelor ceramice de Sc_2O_3 dopate cu Nd obținute în urma excitării cu lungimile de undă 808 sau 825 nm (laser cu Ti:safir) sunt asemanătoare cu cele raportate pe monocristale [39]. Spectrele de emisie la temperatura camerei au fost realizate cu ajutorul montajului din figura 3.2a prezentat în capitolul 3.

Datorită despăcerii de camp cristalin foarte puternica a nivelului emitor $^4F_{3/2}$ (251 cm^{-1}) emisia cea mai puternica la temperatura camerei are loc de pe cel mai de jos nivel Stark R_1 ($^4F_{3/2}$) al căruia coeficient fractional de populare termică la această temperatură este 0.768. Linile de emisie cele mai puternice pentru fiecare multiplet 4I_J se temină în primele două nivele Stark. Rapoartele de ramificare pentru emisiile pe $^4I_{9/2}$ și $^4I_{11/2}$ sunt aproximativ egale ($\beta_{9/2} \approx \beta_{11/2} \sim 0.45$), $\beta_{13/2} \sim 0.1$, în timp ce emisia pe $^4I_{15/2}$ este foarte slabă. Spectrele de emisie scot în evidență despăceri de camp cristalin foarte mari pentru multipletii $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ și $^4I_{13/2}$. Nivele de energie interesante pentru emisie laser a Nd^{3+} , obținute din spectrele de absorbie și emisie, sunt date în tabelul 4.I.11.

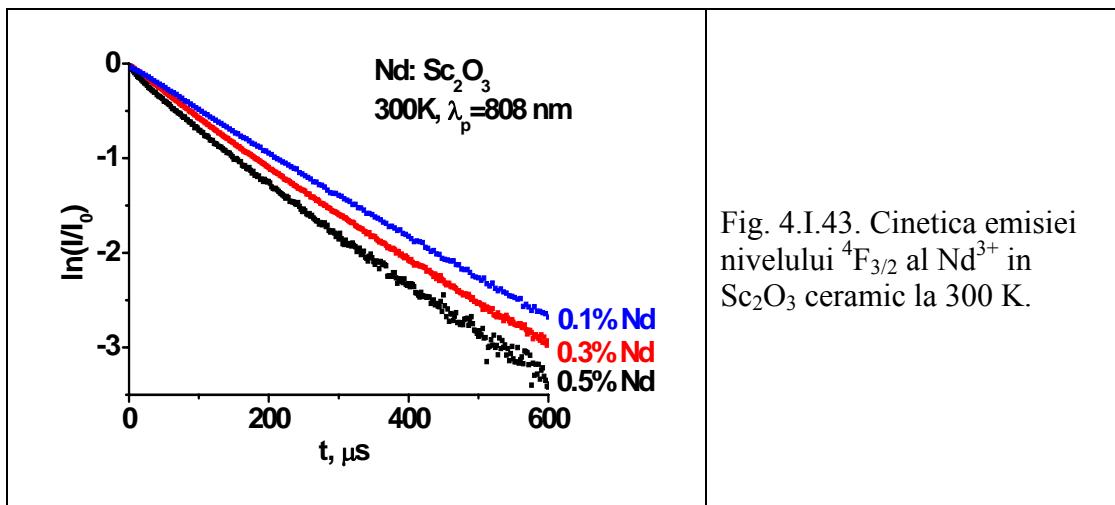
Tabel 4.I.11. Componentele Stark ale multipletelor ionului de Nd^{3+} : Sc_2O_3 interesante pentru emisie laser.

Multipleti electronici	Componente Stark (cm^{-1})
$^4F_{3/2}$	11147; 11398
$^4I_{13/2}$	3803; 3830; 4180; 4265; 4380; 4417; 4440
$^4I_{11/2}$	1905; 1944; 2240; 2359; 2443; 2475
$^4I_{9/2}$	0; 37; 352; 534; 790

Despicarea de camp cristalin mare a nivelului emitator favorizeaza o emisie stabila din componenta Stark cea mai de jos a nivelului emitator $^4F_{3/2}$ la $^4I_{9/2}$ (tranzitia $R_1 \rightarrow Z_5$ la 965.6 nm) si la $^4I_{11/2}$ (tranzitia $R_1 \rightarrow Y_1$ la 1082.1 nm si $R_1 \rightarrow Y_2$ la 1086.7 nm).

4.I.2.2.3. Cinetica emisiei.

Cinetica emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ al Nd in Sc_2O_3 la temperatura camerei (Fig. 4.I.43) a fost obtinuta in urma excitarii cu 808 sau 825 nm in pulsuri 10 ns utilizand un laser Ti: safir si a fost masurata cu ajutorul montajului din figura 3.2a. Cinetica emisiei prezinta o dependenta neexponentiala de timp si este dependenta de concentratie. Acest comportament sugereaza prezenta transferului de energie care duce la extinctia emisiei in interiorul ansamblului de ioni si se datoareaaza in special relaxarii incruisate ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) : ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), urmata de dezexcitarea rapida electron-fonon a multipletului $^4I_{15/2}$. Timpul de viata masurat pentru 0.5 % Nd in Sc_2O_3 a fost de $\tau_0 \approx 215 \mu s$.



Cinetica arata o cadere rapida la timpi mici (nu se observa la scara figurii) urmata de o scurta portiune quasi-exponentiala care evolueaza catre cinetica de tip Förster. Acest comportament este cauzat de interactiile mixte intre ionii de Nd care contin contributii ale cuplajului la distanta scurta, cel mai probabil interactii de superschimb, care domina cinetica perechilor invecinate de Nd si interactii de dipol-dipol ($C_{DA} \sim 67 \times 10^{-40} \text{ s}^{-1}\text{cm}^6$). Cinetica emisiei confirma distributia intamplatoare a Nd in pozitii disponibile din retea.

Concluzii

S-a urmarit caracterizarea prin spectroscopie optica a sistemelor Y_2O_3 : Nd^{3+} si Sc_2O_3 : Nd^{3+} obtinute prin tehnica ceramicelor transparente si compararea cu rezultatele obtinute pe monocristale.

A fost efectuata o analiza a datelor spectroscopice (absorbtie, emisie si cinetica emisiei) privind ionul Nd^{3+} in Y_2O_3 si Sc_2O_3 in functie de concentratie, utilizand pentru prima data spectroscopia de inalta rezolutie pe Nd^{3+} : Y_2O_3 , Sc_2O_3 ceramice transparente obtinute in urma colaborarii cu Fine Ceramics Center - Nagoya, Japonia.

Principalele rezultatele experimentale obtinute au evideniat urmatoarele:

- (i) pozitiile liniilor principale (N) ale ionului Nd^{3+} in Y_2O_3 , Sc_2O_3 ceramic la concentratii mici sunt identice cu cele raportate pentru Nd^{3+} in monocristale;
- (ii) prezenta unor sateliti spectrali (M), din a caror dependenta de concentratie au fost atribuiti perechilor Nd – Nd, care arata ca distributia ionilor Nd^{3+} este uniform intamplatoare;
- (iii) absenta altor structuri spectrale, ce arata ca in reteaua granulelor ceramice concentratia altor defecte structurale este foarte mica.

Cinetica emisiei nivelului ${}^4\text{F}_{3/2}$ al ionului Nd^{3+} in Y_2O_3 , Sc_2O_3 ceramice arata o puternica dependenta de concentratie datorita proceselor de transfer, neinvestigate anterior. Au fost estimati parametrii caracteristici proceselor de transfer de energie. Astfel, din punct de vedere spectroscopic si microstructural, materialele de Nd^{3+} : Y_2O_3 , Sc_2O_3 ceramice sunt asemanatoare cu monocristalele de Nd^{3+} : Y_2O_3 , Sc_2O_3 in care nu s-a raportat prezenta perechilor Nd – Nd, probabil datorita concentratiilor mici.

Studiul ceramicilor transparente de Y_2O_3 , Sc_2O_3 dopate cu Nd au aratat ca se pot incorpora concentratii de Nd mari si cu dopaj foarte uniform fata de monocristale obtinute din topitura. Scaderea eficieintei cuantice a emisiei nivelului metastabil ${}^4\text{F}_{3/2}$ al Nd^{3+} : Y_2O_3 cu concentratia sugereaza necesitatea limitarii concentratiei de Nd^{3+} la $\sim 1\%$. De asemenea, in ceramicele de Sc_2O_3 calitatea optica slaba a probelor cu concentratii mari de Nd reflecta diferentele de raze ionice dintre Nd si Sc, fapt care conduce la limitarea concentratiei de Nd pana la $\sim 0.5\%$.

Studiul efectuat demonstreaza ca ceramicele transparente de tip Nd^{3+} : Y_2O_3 , Nd^{3+} : Sc_2O_3 , pot fi un inlocuitor al monocristalelor pentru constructia laserilor cu mediu activ solid.

Referinte

- [1]. T. Y. Fan, R. L. Byer, “Modeling and CW operation of a quasi-three-level 946 nm Nd: YAG laser”, *J. Opt. Soc. Am., A3*, 109, (1986).
- [2]. P. Zeller, P. Peuser, “Efficient, multiwatt, continuous-wave laser operation on the $^4F_{3/2}$ - $^4I_{9/2}$ transitions of Nd: YVO₄ and Nd: YAG”, *Optics Letters*, **25**, 34, (2000).
- [3]. C. Czeranowsky, M. Smidt, E. Heuman, G. Huber, S. Kutovoi, Y. Zavartsev, “Continuous wave diode pumped intracavity doubled Nd: GdVO₄ laser with 840 mW output power at 456 nm”, *Opt. Comm.*, **205**, 361, (2002).
- [4]. G. Aka, E. Reino, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, B. Ferrand, “Laser emission of Nd: ASL at 900 nm”, *Advanced Solid-State Lasers Proceedings*, **68**, 329, (2003).
- [5]. V. Delacarte, J. Thery, J. M. Benitez, D. Vivien, C. Borel, R. Templier, C. Wyon, “Neodymium-Doped Strontium Lanthanum Aluminate: Crystal Growth and Laser Properties under Diode Pumping”, *OSA Proc. on Adv. Solid State Lasers*, **24**, 123, (1995).
- [6]. V. Delacarte, J. Thery, D. Vivien, “Influence of composition on the fluorescence spectra and fluorescence decay profiles of Nd³⁺ in the laser material ASN (Aluminate de Strontium-Néodyme)”, *J. de Phys.(Paris) IV*, **C4**, 361, (1994).
- [7]. V. Delacarte, J. Thery, D. Vivien, “Optical fluorescence and fluorescence dynamics of Nd³⁺ in Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉ (ASL: Nd)”, *J. Luminescence*, **62**, 237, (1994).
- [8]. H. R. Verdun, M. Wortman, C. A. Morrison, J. L. Bradshaw, “Optical properties of Nd³⁺ in single crystal SrAl₁₂O₁₉”, *Optical Materials*, **7**, 117, (1997).
- [9]. T. Gbehi, J. Thery, D. Vivien, R. Collongues, R. Dhaliene, A. Revcolevschi, “Neodymium sites in calcium lanthanide hexaaluminates, potential laser materials”, *J. Solid State Chem.*, **77**, 211, (1988).
- [10]. D. Vivien, G. Aka, A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, “High resolution investigation of Nd³⁺-doped strontium lanthanum aluminate”, *Proc. SPIE*, **5581**, 287, (2004).
- [11]. O. Guillot-Noel, Ph. Goldner, P. Higel, D. Gourier, “Origin of additional satellites in electron paramagnetic resonance spectra of rare earth ion pairs”, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 563, (2003).
- [12]. L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Varona, P. Loiseau, G. Aka, D. Vivien, B. Ferrand, “Czochralski Growth and Characterization of Neodymium Doped Strontium-Lanthanum Aluminate (ASL:Nd) Single Crystals”, *Journal of Crystal Growth*, **277**, 410, (2005).

- [13]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, P. Ascheoung, “Spectroscopic and structural properties of Nd³⁺ doped Strontium Lanthanum Aluminate laser crystals”, J. Appl. Phys., **96**, 3057, (2004).
- [14]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, “Spectroscopic investigation of Nd³⁺ in ASL”, Phys. Status Solidi (c), **2**, 276, (2005).
- [15]. V. Lupei, G. Aka, D. Vivien, “Highly efficient, 0.84 slope efficiency, 901 nm, quasi-two-level laser emission of Nd in strontium lanthanum aluminate”, Optics Letters, **31**, 1064, (2006).
- [16]. V. Lupei, G. Aka, D. Vivien, “Highly efficient 900 nm laser emission of Nd³⁺ in Strontium Lanthanum Aluminate”, Trends in Optics and Photonics Series, Eds. I. Sorokina and C. Denman, (OSA, Washington DC), **98**, 177, (2005).
- [17]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, G. Aka, “Polarization effects of Nd³⁺ spectra in strontium hexa-aluminates”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8**, 86, (2006).
- [18]. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, R. Statz, “Properties of the thirty-two point groups” (MIT), 1963.
- [19]. S. Hufner, “*Optical Spectra of Transparent Rare earth Compounds*”, (Academic Press), 1978.
- [20]. A. Abragam, B. Bleaney, “*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*”, Clarendon Press, Oxford, (1970).
- [21]. O. Guillot-Noel, Ph. Goldner, P. Higel, D. Gourier, “A practical analysis of electron paramagnetic resonance spectra of rare earth ion pairs”, J. Phys. Cond. Matter, **16**, 3, R₁, (2004).
- [22]. S. Alabanche, A. Kahn-Harari, J. Thery, B. Viana, D. Vivien, J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, “Structural and optical properties of calcium neodymium hexaaluminates single crystals, potential laser materials”, J. Solid State Chem., **98**, 105, (1992).
- [23]. Porcher P, Computer code IMAGE, unpublished.
- [24]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, E. Antic - Fidancev, “Disorder effects in Nd³⁺ doped strontium lanthanum aluminate laser crystals”, J. Phys. Cond. Matter., **18**, 597, (2006).
- [25]. A. Kahn, A. M. Lejus, M. Madsac, J. Théry, D. Vivien, J. C. Bernier, “Preparation, structure, optical, and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystals (LnMAl₁₁O₁₉)”, J. Appl. Phys., **52**, 6864, (1981).

- [26]. V. M. Garmash, A. A. Kaminskii, M. I. Polyakov, S. E. Sarkisov, A. A. Filimonov, “Luminescence and stimulated emission of Nd³⁺ ions in LaMgAl₁₁O₁₉ crystals in the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transitions”, Phys. Stat. Sol. (a), **75**, K111, (1983).
- [27]. Kh. S. Bagdasarov, L. M. Dorozhkin, A. M. Kevorkov, Y. I. Krasilov, A. V. Potemkin, A. V. Shestakov, I. I. Kuratev, “Continuous lasing in La_{1-x}Nd_xMgAl₁₁O₁₉ crystals”, Sov. J. Quant. Electron., **13**, 639, (1983).
- [28]. Kh. S. Bagdasarov, L. M. Dorozhkin, L. A. Ermakova, A. M. Kevorkov, Yu. I. Krasilov, N. T. Kuznetsov, I. I. Kuratev, A. V. Potemkin, L. N. Raĭskaya, P. A. Tseitlin, A. V. Shestakov, “Spectroscopic and lasing properties of lanthanum neodymium magnesium hexaaluminate”, Sov. J. Quant. Electron., **13**, 1082, (1983).
- [29]. D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, R. Collongues, “Observation de l'effet laser continu dans l'aluminate La_{0.9}Nd_{0.1}MgAl₁₁O₁₉ Monocristallin (LNA)”, C.R. Acad. Sci., **298**, 195, (1984).
- [30]. L. D. Schearer, M. Leduc, D. Vivien, A. M. Lejus, J. Thery, “LNA: A new CW Nd laser tunable around 1.05 and 1.08 μm”, IEEE J. Quant. Electron., **22**, 73, (1986).
- [31]. J. Hamel, A. Cassimi, H. Abu-Safia, M. Leduc, L. D. Schearer, “Diode pumping of LNA lasers for helium optical pumping”, Opt. Comm., **63**, 114, (1987).
- [32]. T. Y. Fan, M. R. Kokta, “End-pumped Nd: LaF₃ and Nd: LaMgAl₁₁O₁₉ lasers”, IEEE J. Quant. Electron., **25**, 1845, (1989).
- [33]. N. Mermilliod, R. Romero, I. Chartier, C. Garapon, R. Moncorge, ”Performance of various diode-pumped Nd: laser materials: influence of inhomogeneous broadening”, IEEE J. Quant. Electron., **28**, 1179, (1992).
- [34]. J. J. Aubert, Ch. Wyon, A. Cassimi, V. Hardy, J. Hamel, “Un laser solide accordable pompe par diode”, Opt. Comm., **69**, 299, (1989).
- [35]. R. Collongues, D. Vivien, “Lanthanum magnesium aluminate (LMA) and its derivatives: An example of laser materials engineering”, J. Solid State Chem., **96**, 97, (1992).
- [36]. C. Garapon, L. Lou, R. Moncorge, “Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ in lanthanum magnesium hexaaluminate LaMgAl₁₁O₁₉ single crystals”, J. Luminescence, **78**, 161, (1998).
- [37]. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, A. Achim, D. Vivien, G. Aka, “Comparative study of spectroscopic behavior of Nd³⁺ in magnetoplumbite type laser crystals”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **9**, 1281, (2007).
- [38]. N. C. Chang, “Energy Levels and Crystal-Field Splittings of Nd³⁺ in Yttrium Oxide”, J. Chem. Phys., **44**, 4044, (1966).

- [39]. V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Georgescu, C. Stoicescu, P. Nanu, “High-resolution optical spectroscopy of YAG: Nd: a test for structural and distribution models”, Phys. Rev. B, **51**, 8, (1995).
- [40]. A. Lupei, V. Lupei, T. Taira, Y. Sato, A. Ikesue, C. Gheorghe, “Energy transfer processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ ceramic”, J. Luminescence, **102-103**, 72, (2003).
- [41]. L. Fornasiero, “Nd³⁺- und Tm³⁺-Dotierte Sesquioxide”, Ph.D. Thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany, (1999).

4. II. Noi materiale active si procese fotonice bazate pe ceramici transparente policristaline de Sc_2O_3 activate cu ioni de pamanturi rare RE^{3+} (Pr, Ho, Tm, Er).

Sesquioxidul de scandiu (Sc_2O_3) ceramic transparent policristalin dopat cu ioni de pamanturi rare este studiat in calitate de material gazda pentru ioni activi laser sau fosfori. Temperatura de topire foarte ridicata si dificultatile de crestere a Sc_2O_3 fac ca acest material sa fie cel mai putin cunoscut din aceasta clasa. Conductibilitatea termica cea mai ridicata a acestui material, deschide calea spre realizarea de laseri de mare putere. Fononii de energie mica si densitatea mare de pozitii cationice ce pot fi ocupate cu RE sunt de asemenea avantaje ale acestor materiale pentru diferite procese laser.

In acest subcapitol sunt prezentate rezultatele preliminare ale investigatiilor spectroscopice de inalta rezolutie obtinute pe Sc_2O_3 ceramic transparent dopat cu cativa ioni RE^{3+} (Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}). Atentie deosebita in cadrul tezei s-a acordat studiului Er^{3+} : Sc_2O_3 . Probele transparente de Sc_2O_3 ceramic utilizate in experimente au fost obtinute in Japonia la Fine Ceramics Center, Nagoya prin metoda reactiei in stare solida a substantelor si sinterizarea lor in vid.

4.II.1. Ioni de pamanturi rare RE^{3+} (Pr, Ho, Tm, Er).

Pr^{3+} (configuratie $4f^2$), ca ion activ in cristale laser, ofera o multitudine de emisii laser in albastru, verde si rosu de pe nivelele $^3\text{P}_0$ si $^3\text{P}_1$ [1-5] precum si in infrarosu de pe nivelele $^1\text{D}_2$ [4], si $^1\text{G}_4$ [6]. Ionul Pr^{3+} prezinta interes pentru emisie prin conversie superioara, de pe nivelul $^3\text{P}_0$ obtinandu-se cel mai bune performante. [7, 8]. Cercetarile au aratat ca ionul Pr^{3+} prezinta potential ridicat pentru realizarea de fosfori prin divizare cuantica (quantum cutting) necesari in lampile luminescente fara mercur sau in display-uri. Pr^{3+} are absorbtie puternica la 172 nm (corespunzatoare emisiei dimerului Xenonului) in prima configuratie electronica excitata $4f5d$ iar structura de nivele electronice in configurația fundamentala $4f^2$ este favorabila divizarii cuantice VUV-VIS. Absorbtia foarte eficienta a radiatiei de excitare se realizeaza prin utilizarea tranzitiilor interconfigurationale $4f^2 \rightarrow 4f5d$ [9-13]. De pe configurația excitata $4f5d$, excitatia relaxeaza neradiativ, prin interactie electron-fonon pe primul nivel metastabil $^1\text{S}_0$ al configurației fundamentale $4f^2$. De pe nivelul $^1\text{S}_0$ poate avea loc o prima emisie, in domeniile 400-410 nm (pe nivelul $^1\text{I}_6$), 340 nm (pe nivelul $^1\text{D}_2$), 275 nm (pe $^1\text{G}_4$) sau 250 nm (pe $^3\text{F}_4$). De pe nivelul $^1\text{I}_6$ excitatia relaxeaza rapid prin interactii electron-fonon pe nivelul $^3\text{P}_0$, plasat la ~ 20000 - 20500 cm^{-1} , care poate emite in albastru, verde,

portocaliu, rosu sau infrarosu, pe diferite nivele terminale inferioare. Intensitatile relative ale diferitelor emisii de pe $^1\text{S}_0$ si $^3\text{P}_0$ depind de natura mediului gazda. In acelasi timp, nivelul $^1\text{D}_2$, plasat la $\sim 16500 \text{ cm}^{-1}$, poate da emisie eficienta in rosu. Intrucat eficienta de emisie a nivelor $^3\text{P}_0$ si $^1\text{D}_2$ poate fi redusa de transferul de energie prin relaxare incrusata pe nivele intermediare, dependent de concentratia de Pr, aceasta trebuie mentinuta la un nivel relativ scazut. Radiatiile la 275 si 250 nm sunt inutile, iar nivelele terminale ale lor nu dau emisie si ca urmare este de dorit ca intensitatile acestor emisii sa fie slabe. Complexitatea deosebita a proceselor de divizare cuantica a radiatiei si numarul mare de conditii, uneori contradictorii, ce trebuesc indeplinite simultan, face alegera sistemelor active deosebit de dificila.

In cazul ionului Ho^{3+} (configuratie $4f^0$) au fost descoperite 14 canale laser. Cristalele dopate cu acest activator sunt capabile sa produca lumina coerenta in diferite domenii din vizibil si IR [14-16]. Primul canal laser al Ho^{3+} a fost descoperit in IR pe tranzitia $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ($2 \mu\text{m}$) [17] iar al doilea in vizibil pe tranzitia $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (550 nm) [18]. Cele mai interesante tranzitii laser la temperatura camerei: $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ($3 \mu\text{m}$) [19] si $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ($1.2 \mu\text{m}$) [20]. Schema nivelor energetice ale ionului Ho^{3+} permite multiple procese de relaxare incrusata si conversie superioara cooperativa [21 - 23]. In combinatie cu alti ioni ($\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) aceste procese pot fi mult mai eficiente sau pot activa chiar alte procese de relaxare incrusata. Nivelele foarte inalte $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_3$ sunt capabile sa emita o gama spectrala larga (rosu, verde sau albastru).

Er^{3+} (configuratie $4f^1$) este cunoscut pentru emisie laser la $1.5 - 1.6 \mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) [24], $1.3 \mu\text{m}$ ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) [25], $1.7 \mu\text{m}$ ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) [26], $0.67 \mu\text{m}$ ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) [27], $2.7 - 2.95 \mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) [28], $0.56 \mu\text{m}$ ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), $0.7 \mu\text{m}$ ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), $0.55 \mu\text{m}$ ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) [29], $0.85 \mu\text{m}$ ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) [30]. Er^{3+} este un excelent candidat pentru procesul de conversie superioara (absorbție consecutiva a doi sau mai multi fotoni de energii mici urmata de emisia unui foton de energie inalta sau prin procese cooperative) deoarece Er^{3+} asigura nivale intermediare, usor accesibile pompajului cu radiatie in IR apropiat [31-35].

In cazul ionului Tm^{3+} (configuratie $4f^2$) primul canal laser si cel mai important este $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ in domeniul $2 \mu\text{m}$ [17]. Structura nivelor energetice si proprietatile de luminescenta permit crearea schemelor de operare laser in cascada. In prezent este studiat pentru emisie in albastru prin procese de conversie superioara. Prin co-dopare – transfer de energie in sisteme de tipul ($\text{Tm} - \text{Yb}$), ($\text{Nd} - \text{Tm} - \text{Yb}$) creste eficienta de emisie in albastru [36-38].

4.II.2. Investigatii spectroscopice de inalta rezolutie.

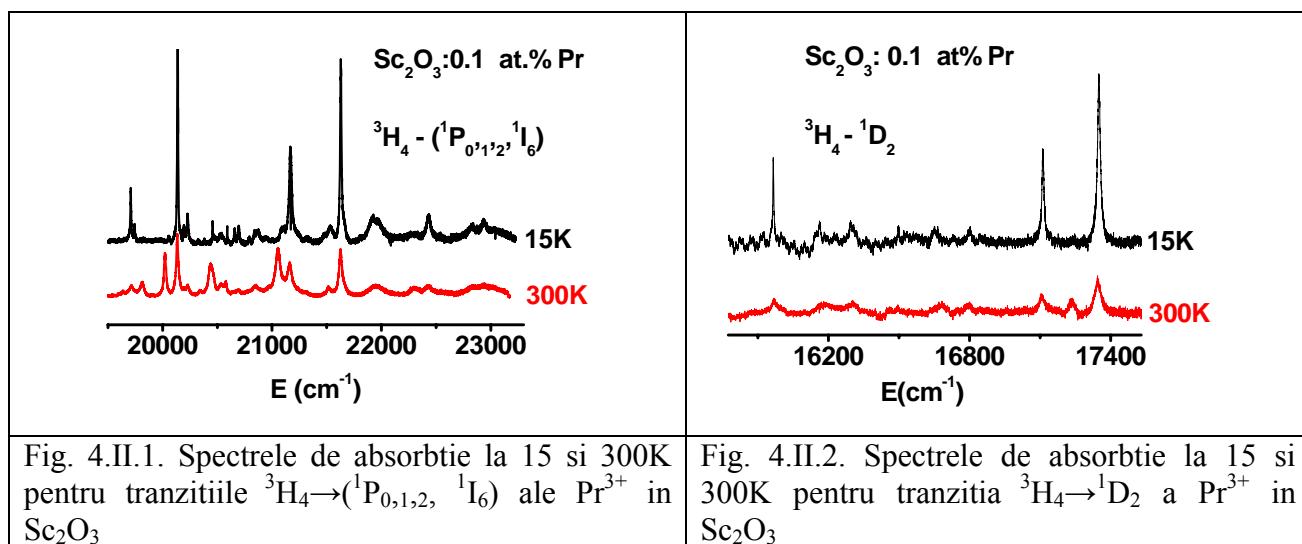
Investigatiile au avut drept scop evaluarea materialului Sc_2O_3 ceramic policristalin din punct de vedere spectral in comparatie cu rezultatele existente (putine) pe monocristale dopate cu aceiasi ioni. Cu exceptia sistemelor Nd: Sc_2O_3 ceramic [39] si Yb: Sc_2O_3 ceramic [40, 41] nu exista date spectroscopice pentru Sc_2O_3 ceramic dopat cu alti ioni RE^{3+} .

4.II.2.1. Pr^{3+} : Sc_2O_3 .

4.II.2.1.1. Spectre de absorbtie.

Datele spectrale au fost obtinute in urma investigarii ceramicilor transparente de Sc_2O_3 dopate cu ioni Pr^{3+} (0.1 at. %). Masuratorile de spectroscopie de inalta rezolutie au fost realizate cu ajutorul montajului din figura 3.1a din capitolul 3.

Spectrele de absorbtie de inalta rezolutie in domeniul $(10000 \div 23000) \text{ cm}^{-1}$ la 15 si 300 K (Fig. 4.II.1 si 4.II.2) prezinta linii de absorbtie corespunzatoare ionului Pr situat in pozitia cu simetrie joasa C_2 . In domeniul investigat nu s-au observat centri structurali corespunzatori centrului de simetrie C_{3i} , deoarece in tranzitiile studiate regulile de selectie pentru dipol magnetic nu permit emisie dintr-un astfel de centru.



4.II.2.1.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie pe probe de 0.1 at. % Pr in Sc_2O_3 au fost obtinute folosind ca sursa de excitatie lampa cu Xe cu ajutorul montajului din figura 3.2b (capitolul 3). Din analiza spectrelor de emisie s-a observat ca multipletii de tipul 3P_J ai ionului Pr^{3+} in Sc_2O_3 ceramic nu emit, acest lucru observandu-se si in alti sesquioxizi cristalini [42]. O explicatie posibila ar fi depopularea multipletilor 3P_J prin transferul excitatiei la banda de conductie a materialului gazda. In schimb s-a observat emisie de pe nivelul 1D_2 corespunzatoare tranzitiilor $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, si $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ (Fig. 4.II.3).

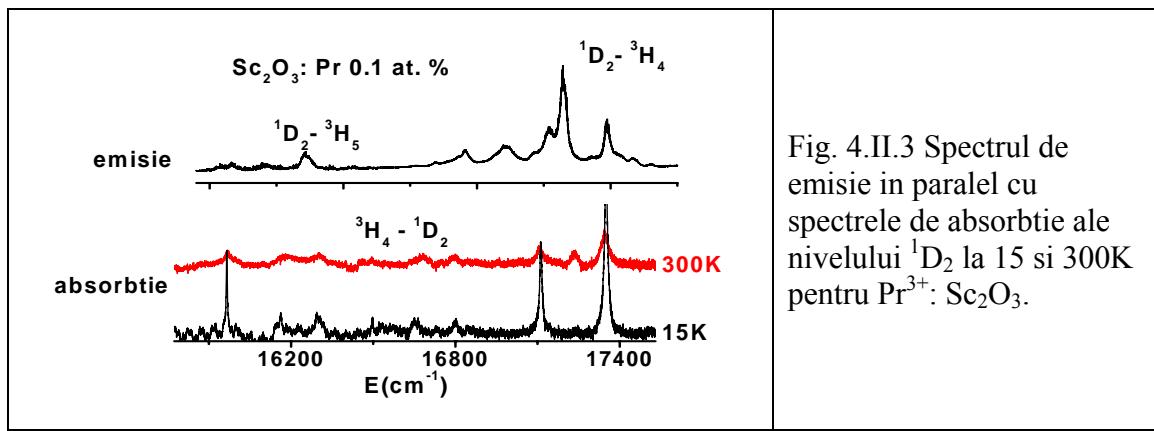


Fig. 4.II.3 Spectrul de emisie in paralel cu spectrele de absorbtie ale nivelului 1D_2 la 15 si 300K pentru Pr^{3+} : Sc_2O_3 .

Pe baza spectrelor de absorbtie si emisie la 15 si 300K a fost obtinuta o schema de nivele [43] imbunatatita pentru Pr^{3+} in Sc_2O_3 (tabel 4.II.1) asemanatoare cu cea partiala raportata pe monocristale [44].

Tabel 4.II.1. Nivelele Stark ale Pr^{3+} in Sc_2O_3 ceramic [43].

Multipleti electronici	Componente Stark cm ⁻¹
3H_4	0, 110, 320, 434, 525, 775, 1055, 1104, 1437
3H_6	4264, 4665, 4960, 5030, 5142, 5299
3F_2	5423, 5531, 5635, 5775, 5894,
3F_3	6393, 6564, 6625, 6713, 6880, 6920, 7032,
3F_4	7151, 7267, 7372, 7568, 7621, 7737, 8421, 9610
1D_2	15965, 16298, 16802, 17111, 17350
3P_0	19707
3P_0	20057, 20135, 20455
3P_1	20539, 20591, 20656, 20695, 20850
1I_6	21100, 21171, 21324, 21485, 21529, 21627, 21920, 21963
3P_2	22428, 22827, 22937, 22975, 22938

4.II.2.2. Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

4.II.2.2.1. Spectre de absorbtie.

Masuratorile de absorbtie in intervalul IR - UV ($6000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$) la temperatura camerei si 10K au fost efectuate cu ajutorul montajului din figura 3.1b. Proba ceramica de 0.2 at. % Ho: Sc_2O_3 a avut calitate optica buna. Tranzitiile investigate prezinta linii de absorbtie corespunzatoare ionului Ho^{3+} situat in pozitia cu simetrie joasa C_2 (Fig. 4.II.4 - 4.II.7). In datele preliminare obtinute, nu s-au observat centri structurali corespunzatori centrului de simetrie C_{3i} sau alte linii aditionale.

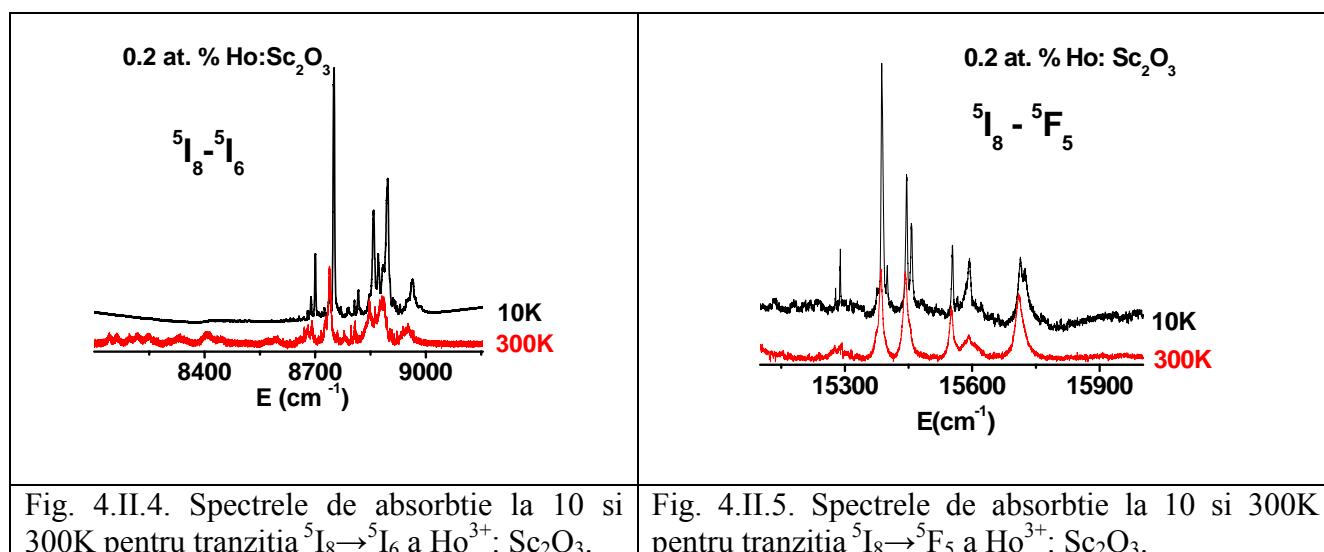


Fig. 4.II.4. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

Fig. 4.II.5. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

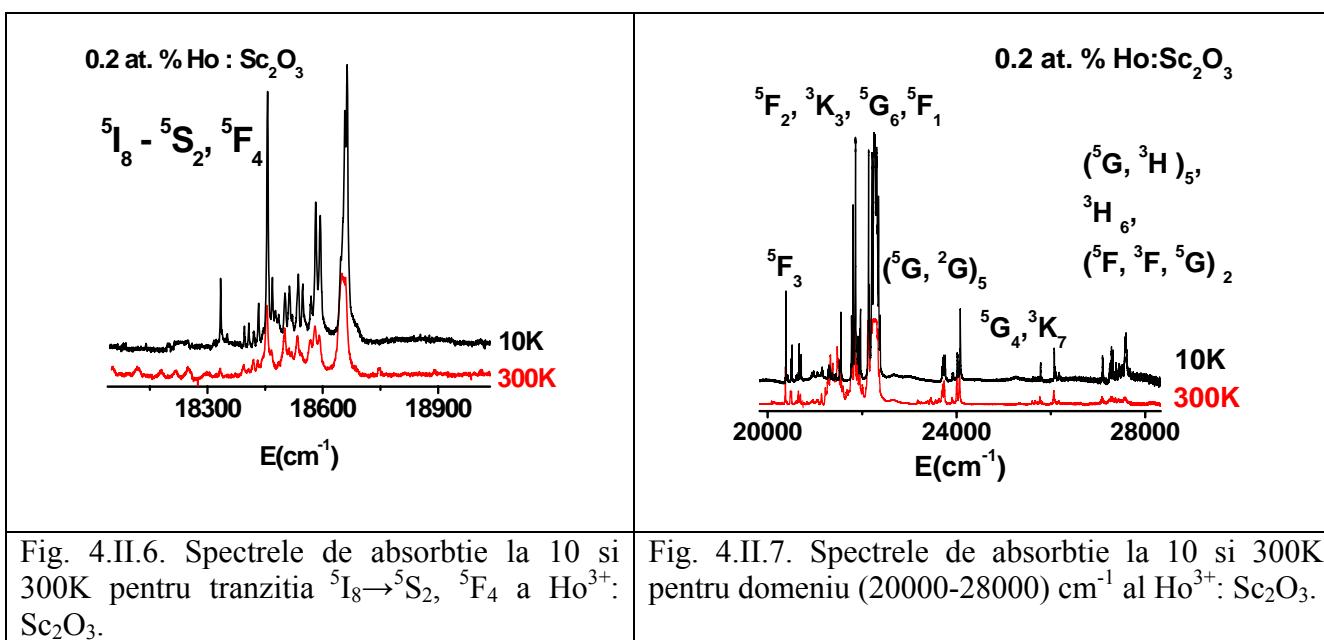


Fig. 4.II.6. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

Fig. 4.II.7. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru domeniu ($20000-28000 \text{ cm}^{-1}$) al Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

4.II.2.1.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie in vizibil pe probe de 0.2 at. % Ho in Sc_2O_3 au fost obtinute folosind ca sursa de excitatie lampa cu Xe cu ajutorul montajului din figura 3.2b (capitolul 3). Spectrele in vizibil si I.R. prezinta patru domenii care au fost atribuite tranzitilor $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Fig. 4.II.8), $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Fig. 4.II.9), $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Fig. 4.II.10) si $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (Fig. 4.II.11). La temperatura camerei s-au observat doua grupuri de lini, unele foarte intense, corespunzatoare emisiei nivelului $^5\text{S}_2$ (Fig. 4.II.8) si altele mai putin intense, asociate emisiei nivelului $^5\text{F}_4$, sugerand existenta fenomenului de termalizare intre cei doi multipleti.

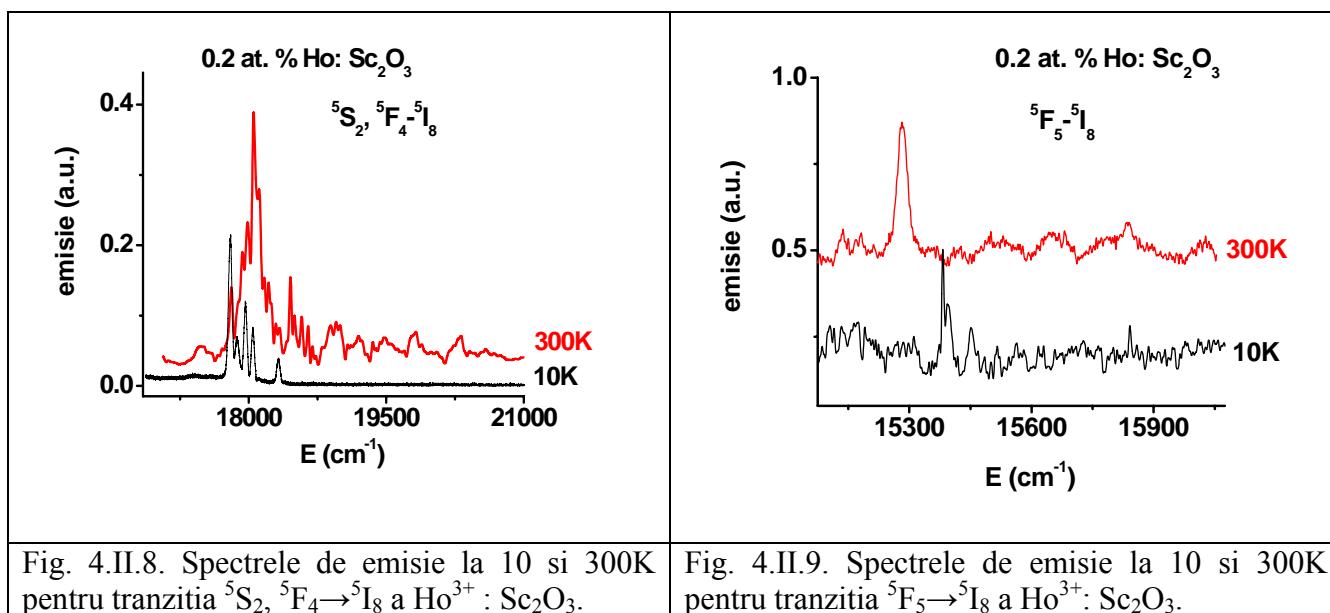


Fig. 4.II.8. Spectrele de emisie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

Fig. 4.II.9. Spectrele de emisie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

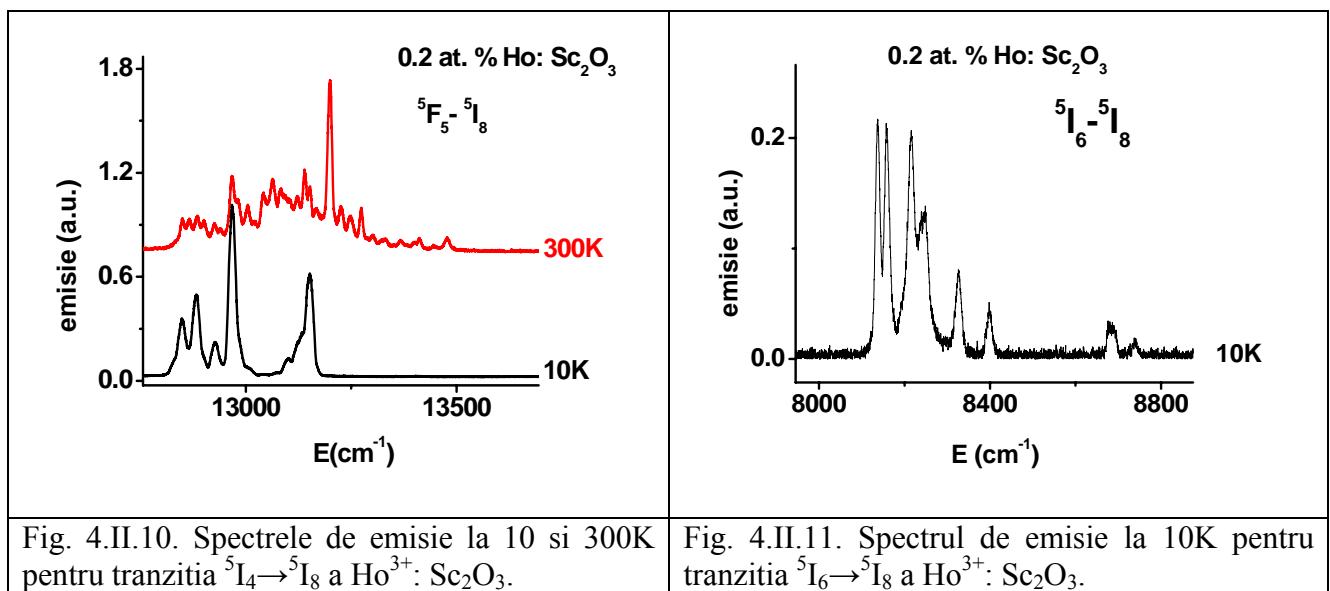


Fig. 4.II.10. Spectrele de emisie la 10 si 300K pentru tranzitia $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

Fig. 4.II.11. Spectrul de emisie la 10K pentru tranzitia $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ a Ho^{3+} : Sc_2O_3 .

Pe baza spectrelor de absorbtie si emisie la 10K si 300K pentru 0.2 at. % Ho dopat in Sc_2O_3 ceramic a fost obtinuta o schema de nivele [43] imbunatatita si extinsa pentru ionul Ho^{3+} (tabel 4.II.2) asemanatoare pentru unii multipleti cu cea obtinuta pe monocristale [45].

Primele investigatii spectroscopice pe Ho: Sc_2O_3 cristal in [46] au aratat potentialul laser al acestui material. Pe langa emisie in jur de 2 μm ionul Ho prezinta fluorescenta interesanta in jur de 1.2 μm .

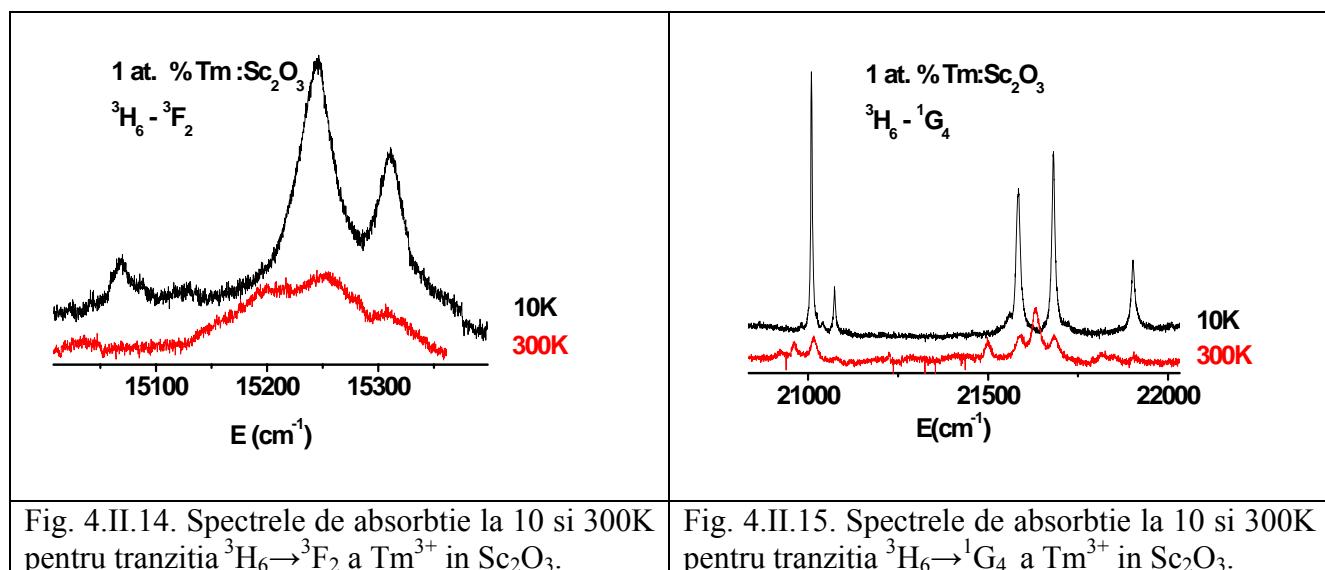
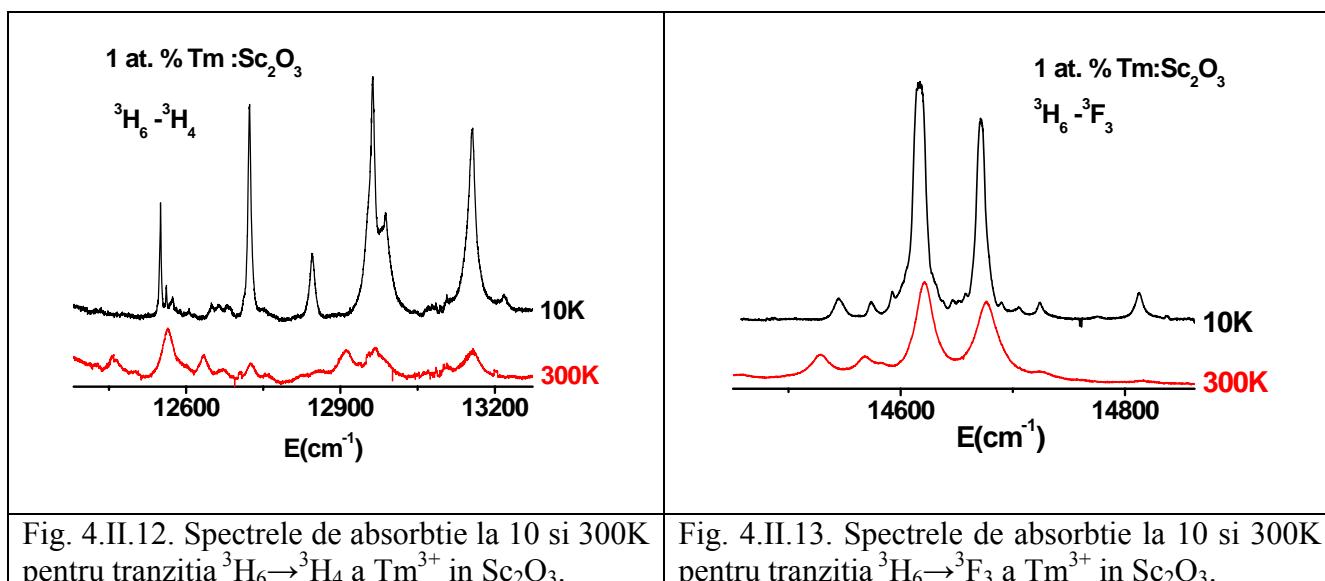
Tabel 4.II.2. Schema nivelelor de energie ale Ho^{3+} in Sc_2O_3 ceramic [43].

Multipleti electronici	Componente Stark (cm^{-1})
$^5\text{I}_8$	0, 12, 289, 297, 361, 368, 417, 440, 450, (463), 474, -, (524), 531, 552
$^5\text{I}_7$	5183, 5199, 5213, 5236, 5249, 5334, 5347, 5357, 5367, 5383, 5392, 5415, 5499
$^5\text{I}_6$	8679, 8680, 8700, 8738, 8751, 8817, 8858, 8870, 8883, 8896, 8950, 8964
$^5\text{I}_5$	10729, 10738, 10794, 10714, 10847, 10890, 10920, 11040, 11113, 11150, 11200, 11262
$^5\text{I}_4$	13137, 13219, 13251, 13285, 13371, 13399, 13425, 13517, 13576
$^5\text{F}_5$	15280, 15292, 15390, 15402, 15448, 15460, 15517, 15556, 15596, 15623, 15727
$^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$	18333, 18395, 18406, 18420, 18431, 18455, 18468, 18511, 18534, 18546, 18580, 18591, 18656, 18660
$^2\text{F}_2, ^3\text{K}_8, ^5\text{G}_6, ^5\text{F}_1$	20385, 20409, 20424, 20492, 20515, 20618, 20662, 20706, 20933, 20973, 21060, 21096, 21139, 21164, 21284, 21306, 21325, 21360, 21373, 21423, 21444, 21485, 21530, 21552, 21576, 21776, 21808, 21835, 21860, 21887, 21921, 21965, 21996, 22109, 22136, 22166, 22214, 22252, 22275, 22294, 22306, 22326, 22349, 22382, 22400
$(^5\text{G}, ^2\text{G})_5$	23695, 23708, 23715, 23738, 23764, 23769, 23926, 23949, 24028, 24082
$^5\text{G}_4, ^3\text{K}_7$	25618, 25633, 25653, 25696, 25729, 25766, 25775, 25782, 25784, 25787, 25791, 25817, 26070, 26095, 26118, 26177, 26207
$(^5\text{G}, ^3\text{H})_5, ^3\text{H}_6, (^5\text{F}, ^3\text{F}, ^5\text{G})_2$	27057, 27096, 27122, 27257, 27283, 27316, 27356, 27396, 27460, 27526, 27571, 27589, 27684, 27142

4.II.2.3. Tm^{3+} : Sc_2O_3 .

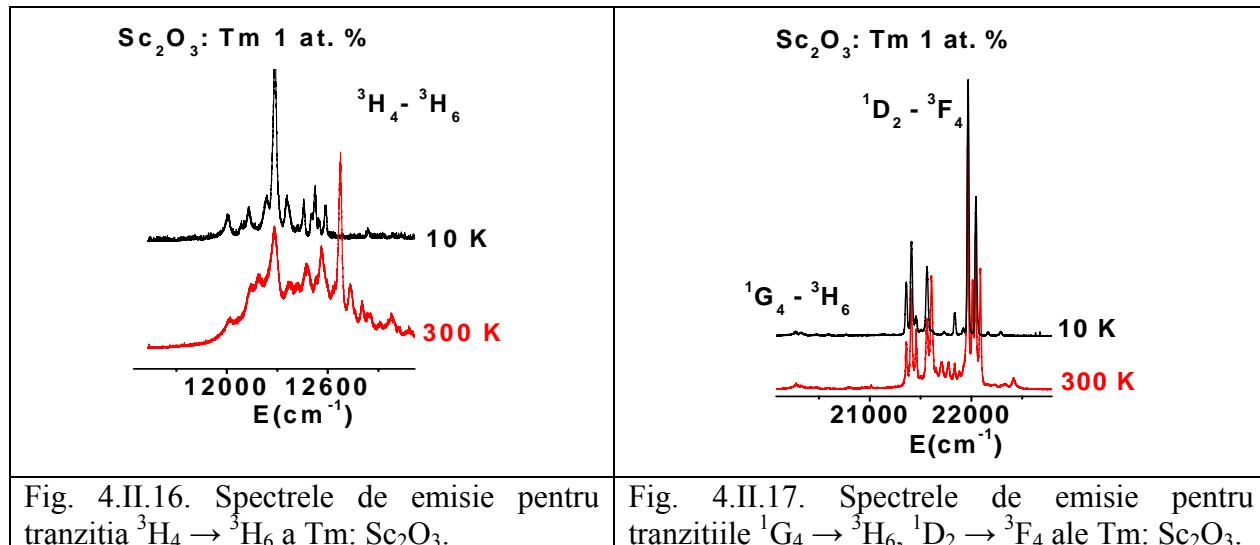
4.II.2.3.1. Spectre de absorbtie.

Masuratorile de absorbtie s-au realizat in intervalul IR - UV (12000 - 23000) cm^{-1} la 10 si 300K pe probe ceramice de Sc_2O_3 dopate cu 1 at. % Tm. Experimentele au fost efectuate cu ajutorul montajului din figura 3.1a (capitolul 3). Din aceste spectre s-au putut identifica o parte din nivelele energetice ale ionului Tm^{3+} situat in pozitia cu simetrie joasa C_2 . In figurile 4.II.(12 - 15) sunt ilustrate absorbtii corespunzatoare ionului Tm in pozitie C_2 .



4.II.2.3.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie au fost masurate cu ajutorul montajului din figura 3.2b. In urma pompajului in UV cu lampa de Xe in nivelul $^3\text{P}_2$; liniile de emisie obtinute in diferite domenii spectrale au fost atribuite tranzitiilor $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (Fig. 4.II.16), respectiv $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Fig. 4.II.17).



Spectrele de absorbtie si emisie masurate au permis obtinerea unei scheme a nivelelor de energie extinsa a ionului Tm in Sc_2O_3 ceramic (tabel 4.II.3) [43]. Pentru monocristale s-a raportat doar o schema de nivele parțiale [47].

Tabel 4.II.3. Schema nivelor de energie ale Tm^{3+} in Sc_2O_3 ceramic [43].

Multipleti electronici	Componente Stark (cm^{-1})
$^3\text{H}_6$	0, 50, 89, 278, 315, 370, 403, 420, 545, 566, 621, 655, 771, 991
$^3\text{F}_4$	5635, 5687, 5821, 6091, 6110, 6170, 6203, 6241, 6258
$^3\text{H}_5$	8276, 8328, 8340, 8498, 8512, 8600, 8815, 8851
$^3\text{H}_4$	12551, 12665, 12686, 12723, 12845, 12963, 12987, 13155, 13220
$^3\text{F}_3$	14545, 14574, 14616, 14671, 14704, 14723, 14812
$^3\text{F}_2$	15069, 15088, 15127, 15245, 15315
$^1\text{G}_4$	21009, 21040, 21073, 21560, 21584, 21681, 21713, 21902

Recent, au fost publicate [48] date noi privind efectele de concentratie asupra emisiei nivelului $^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}) obtinute in urma pompajului la 800 nm si caracteristicile emisiei in albastru prin procese de conversie superioara obtinute in urma pompajului in IR in sistemul (Nd, Yb, Tm): Sc_2O_3 .

4.II.2.4. Er^{3+} : Sc_2O_3 .

4.II.2.4.1. Spectre de absorbtie.

Masuratorile de absorbtie s-au realizat in domeniul IR - UV ($6000-29000 \text{ cm}^{-1}$) la 10 si 300 K pe probe ceramice de Sc_2O_3 dopate cu 0.3 at. % Er cu calitate optica foarte buna. Experimentele au fost efectuate cu ajutorul montajelor din figurile 3.1a si 3.1b. Din spectrele de absorbtie pentru cateva tranzitii ale Er^{3+} in Sc_2O_3 : $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (Fig. 4.II.18), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (Fig. 4.II.19), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ (Fig. 4.II.20), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ (Fig. 4.II.21), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (Fig. 4.II.22), $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ (Fig. 4.II.23) s-au putut identifica o parte din nivelele energetice ale ionului Er^{3+} . Liniile de absorbtie corespund ionului Er^{3+} situat in pozitia cu simetrie joasa C_2 .

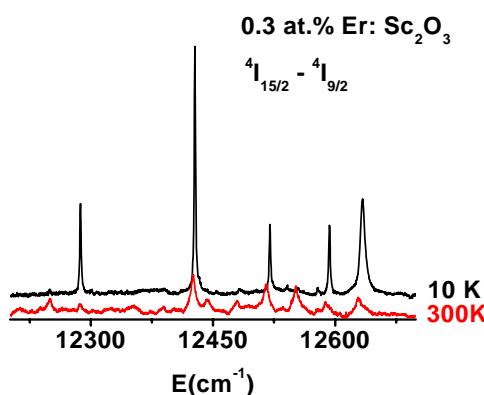


Fig. 4.II.18. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ a Er^{3+} in Sc_2O_3

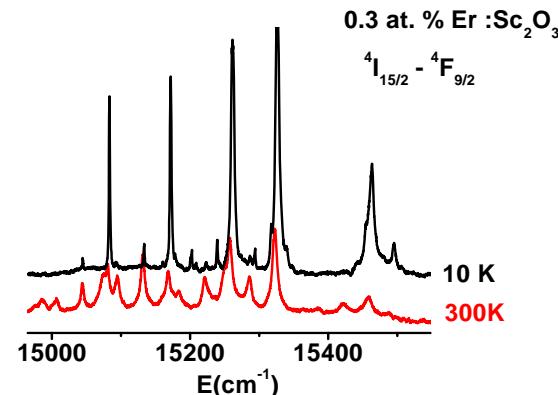


Fig. 4.II.19. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ a Er^{3+} in Sc_2O_3

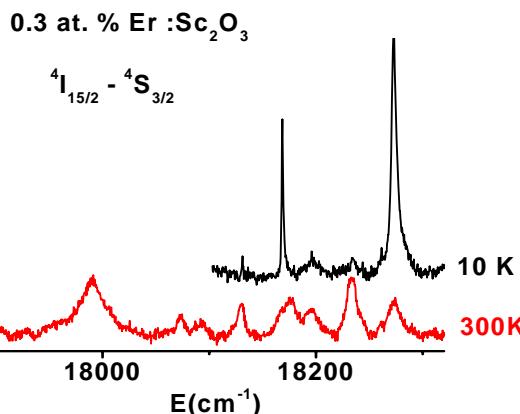


Fig. 4.II.20. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ a Er^{3+} in Sc_2O_3 .

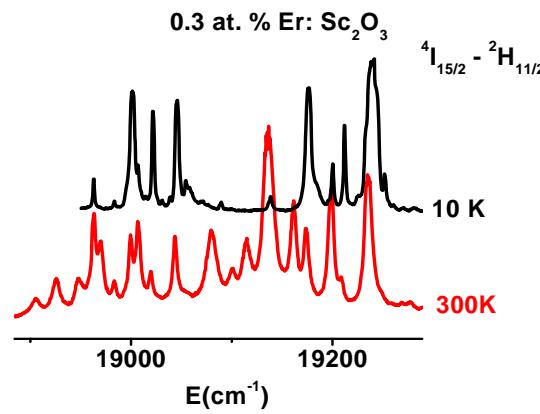
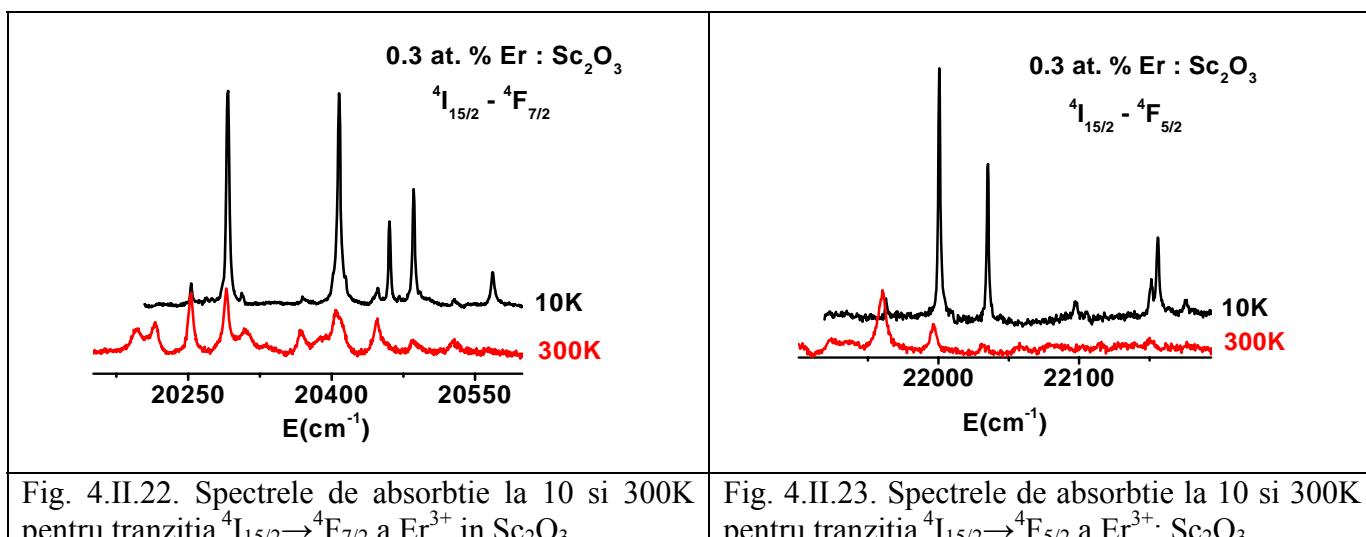
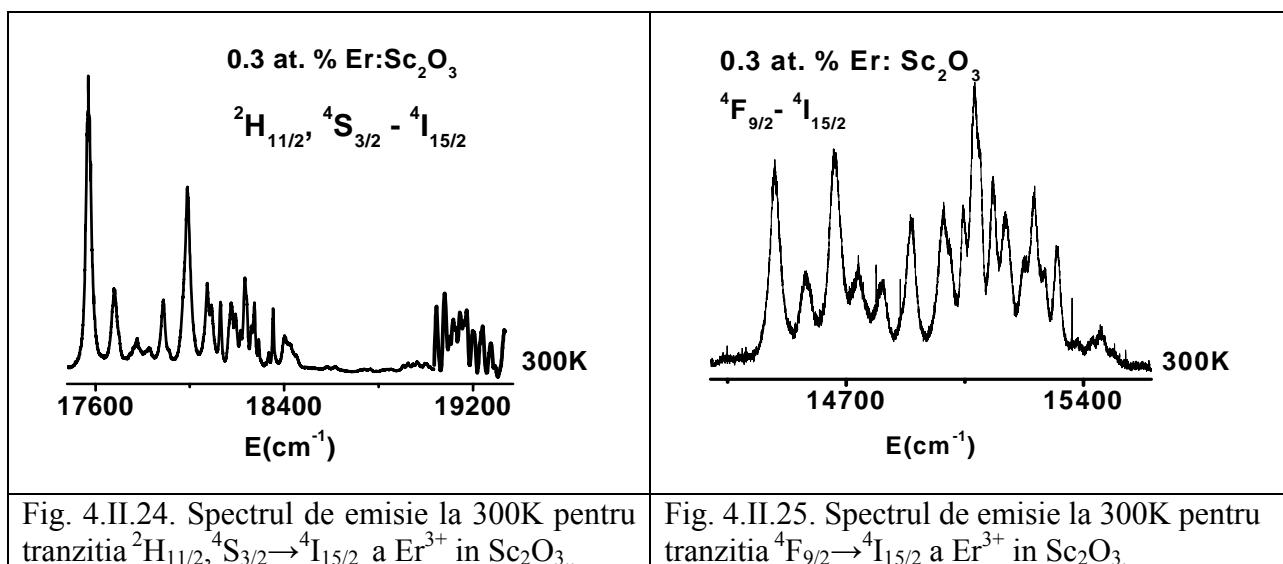


Fig. 4.II.21. Spectrele de absorbtie la 10 si 300K pentru tranzitia $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ a Er^{3+} in Sc_2O_3 .



4.II.2.4.2. Spectre de emisie.

Spectrele de emisie in vizibil pe probe de 0.3 at.% Er in Sc_2O_3 au fost obtinute folosind ca sursa de excitatie lampa cu Xe cu ajutorul montajului din figura 3.2b din capitolul 3. Spectrele de emisie in vizibil si I.R. prezinta patru domenii care au fost atribuite tranzitiilor in verde (${}^4\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow ${}^4\text{I}_{15/2}$ (Fig. 4.II.24), in rosu ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (Fig. 4.II.25), si in IR apropiat ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (Fig. 4.II.26). La temperatura camerei s-au observat doua grupuri de linii, unele foarte intense in verde, corespunzatoare emisiei nivelului ${}^4\text{S}_{3/2}$ (Fig. 4.II.24) si altele mai putin intense asociate emisiei nivelului ${}^2\text{H}_{11/2}$ sugerand existenta fenomenului de termalizare intre cei doi multipleti. La temperaturi joase, multipletul ${}^2\text{H}_{11/2}$ situat la energii mai inalte ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ fata de ${}^4\text{S}_{3/2}$) nu mai emite.



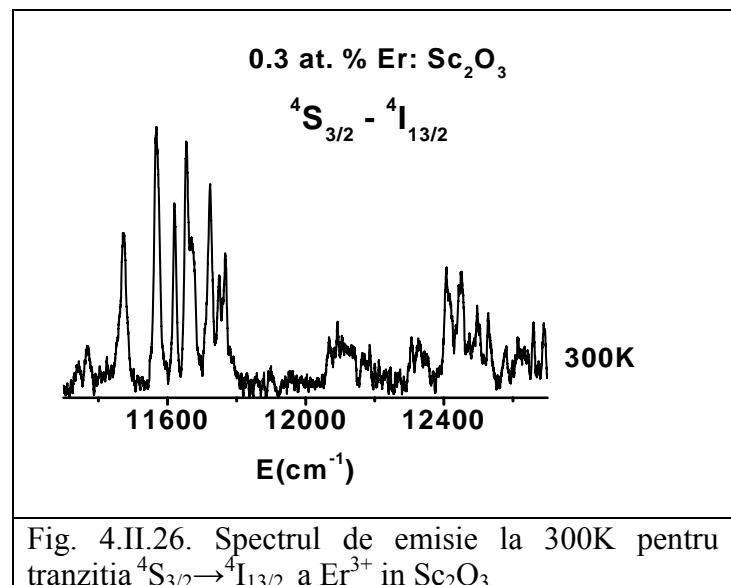


Fig. 4.II.26. Spectrul de emisie la 300K pentru tranzitia $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ a Er^{3+} in Sc_2O_3

Pe baza spectrelor de absorbtie si emisie a fost obtinuta o schema de nivele imbunatatita pentru ionul Er^{3+} in Sc_2O_3 ceramic (tabel 4.II.4) [43]. O parte din nivelele atribuite sunt similare cu cele din schemele de nivele partiale raportate anterior pe Sc_2O_3 monocristale [44, 49] obtinute prin masuratori la 77K, diferența constand in faptul ca masuratorile noastre au fost facute cu rezolutie inalta si la 10K, permitand o atribuire mai precisa.

Tabel 4.II.4. Schema nivelelor de energie ale Er^{3+} in Sc_2O_3 ceramic. [43]

Multipleti electronici	Componente Sark cm^{-1}
$^4\text{I}_{15/2}$	0, 36, 73, 93, 188, 281, 600
$^4\text{I}_{13/2}$	6513, 6548, 6597, 6600, 6696, 6903, 6934
$^4\text{I}_{11/2}$	10191, 10214, 10251, 10266, 10416
$^4\text{I}_{9/2}$	12287, 12427, 12519, 12592, 12633
$^4\text{F}_{9/2}$	15084, 15172, 15261, 15327, 15462
$^4\text{S}_{3/2}$	18171, 18275
$^2\text{H}_{11/2}$	19003, 19023, 19047, 19178, 19212, 19240
$^4\text{F}_{7/2}$	20292, 20408, 20486, 20569
$^4\text{F}_{5/2}$	22002, 22036, 22156,
$^4\text{F}_{3/2}$	22366, 22571

Investigatiile spectroscopice si testele laser pe Er in Sc_2O_3 monocristal [46] au aratat potentialul laser al acestui material, obtinandu-se emisie stimulata in jur de 2.8 μm . Recent, au fost publicate date noi privind procesele de conversie superioara in Er: Sc_2O_3 ceramic [50, 51].

4.II.2.4.3. Cinetica emisiei.

Cinetica emisiei la temperatura camerei obtinuta la excitare cu 532 nm (montaj 3.2a) pentru nivelele $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ale ionului Er^{3+} (0.3 at. %) dopat in Sc_2O_3 sunt ilustrate in figura 4.II.27. Cinetica nivelului $^4\text{S}_{3/2}$ arata o dependenta de timp usor neexponentiala in timp. Timpul de viata al nivelului $^4\text{S}_{3/2}$ este de $\sim 14 \mu\text{s}$ la 300K, similar cu valoarea obtinuta pentru $\text{Er : Sc}_2\text{O}_3$ monocristal ($\tau = 13.7 \mu\text{s}$) [44]. Timpul de viata al nivelului $^4\text{F}_{9/2}$ a fost evaluat din portiunea in urcare a cineticei (rise-time) la o valoare mai mica de $1 \mu\text{s}$. In cazul nivelului $^4\text{I}_{11/2}$ timpul de viata masurat ($\tau = 0.37 \text{ ms}$) este in concordanta cu cel obtinut pentru 2.3 at. % $\text{Er : Sc}_2\text{O}_3$ monocristal [46] ($\tau = 0.31 \text{ ms}$). Pentru nivelul $^4\text{I}_{13/2}$, timpul de viata masurat este in jur de $\sim 5.6 \text{ ms}$ (masurat pe pulbere din materialul ceramic), insa pentru 2.3 at. % $\text{Er : Sc}_2\text{O}_3$ monocristal s-a masurat un timp de viata de 8.5 ms [46], valoare ce poate fi afectata de reabsorbtie.

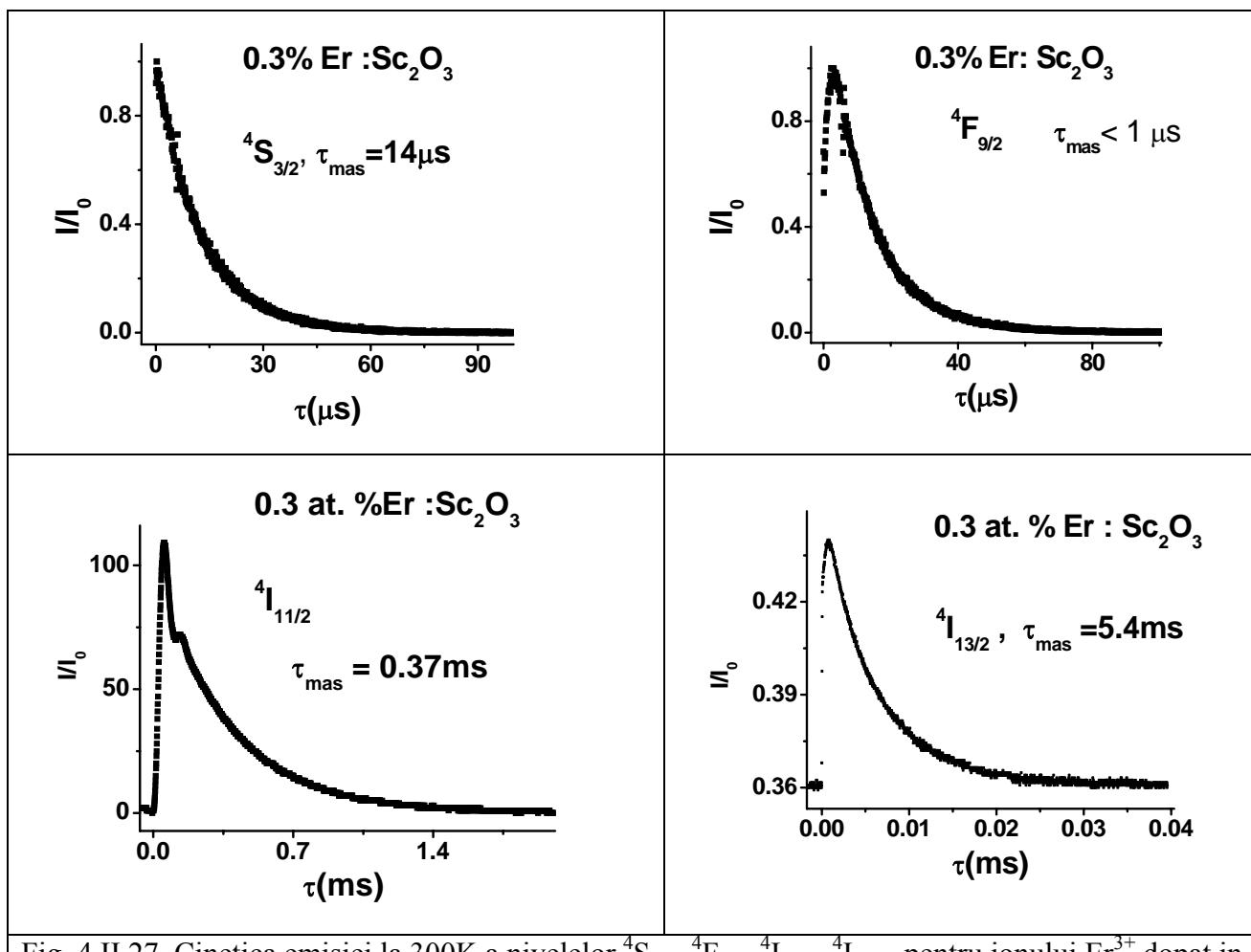


Fig. 4.II.27. Cinetica emisiei la 300K a nivelelor $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, pentru ionul Er^{3+} dopat in Sc_2O_3 ceramic transparent obtinute in urma excitarii cu 532 nm.

4.II.2.4.4. Analiza Judd - Ofelt a intensitatilor de absorbtie ale Er^{3+} in Sc_2O_3 ceramic.

Intensitatile tranzitiilor $f-f$ pentru $\text{Er}: \text{Sc}_2\text{O}_3$ au fost tratate folosind teoria Judd - Ofelt (capitolul 2, sectiunea 2.3). Taria oricarei tranzitii de absorbtie poate fi determinata cu ajutorul unui set de trei parametri Ω_2 , Ω_4 si Ω_6 care pot defini efectele materialului gazda asupra proprietatilor radiative ale ionului activ. Aceste parametri au legatura cu simetria pozitiei in care intra ionul Er^{3+} precum si cu gradul de covalenta al legaturii $\text{Er}^{3+}-\text{O}^{2-}$. In tabelul 4.II.5 sunt prezentate valorile parametrilor Ω_i pentru Er in diferite matrici. Se observa o diferență importantă in valorile lui Ω_2 , cea mai joasa valoare fiind raportata in LaF_3 [52] in timp ce valorile parametrilor Ω_4 si Ω_6 variaza mai putin.

In aceasta sectiune vom discuta parametrii Judd – Ofelt (JO) obtinuti pentru Er^{3+} in Sc_2O_3 ceramic transparent. In literatura, parametrii JO nu au mai fost calculati pana in prezent pentru acest tip de compus.

Tabel 4.II.5. Parametrii Judd Ofelt Ω_2 , Ω_4 si Ω_6 pentru Er^{3+} in diferite matrici.

Compus	Simetria pozitiei	Ω_2	Ω_4	Ω_6
LaF_3 [52]	C_2	0.38	0.51	0.8
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [53]	D_2	0.47	0.96	0.61
CaYAlO_4 [54]	C_{4v}	3.78	2.52	1.91
Y_2SiO_5 [55]	C_1	2.84	1.42	0.82
Y_2O_3 [56]	C_2	4.59	1.2	0.48
YAlO_3 [57]	C_{1h}	1.06	2.63	0.78
Sc_2O_3 [58] (aceasta lucrare)	C_2	3.57	1.61	0.79

Spectrele de absorbite la temperatura camerei ne permit atribuirea tranzitiilor de pe nivelul fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ catre diferite nivele excitate. Alte marimi necesare pentru obtinerea parametrilor JO sunt elementele de matrice dublu reduse $\langle\langle U^{(t)} \rangle\rangle$ (tabel 4.II.6) care raman practic constante pentru un ion indiferent de materialul gazda. Pentru ionul Er^{3+} elementele de matrice dublu reduse au fost calculate de Carnall si altii [59].

Tabel 4.II.6. Elementele de matrice dublu reduse pentru Er^{3+} [59].

Tranzitii de pe ${}^4\text{I}_{15/2}$	$\langle \left\ U^{(2)} \right\ \rangle^2$	$\langle \left\ U^{(4)} \right\ \rangle^2$	$\langle \left\ U^{(6)} \right\ \rangle^2$
${}^4\text{I}_{13/2}$	0.0195	0.1173	0.4316
${}^4\text{I}_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953
${}^4\text{I}_{9/2}$	0	0.1732	0.0099
${}^4\text{F}_{9/2}$	0	0.5354	0.4619
${}^4\text{S}_{3/2}$	0	0	0.2211
${}^2\text{H}_{11/2}$	0.7125	0.4123	0.0925
${}^4\text{F}_{7/2}$	0	0.1468	0.6266
${}^4\text{F}_{5/2}$	0	0	0.2233
${}^4\text{F}_{3/2}$	0	0	0.1272
${}^2\text{G}_{9/2}, {}^4\text{F}_{9/2}$	0	0.0189	0.2256
${}^4\text{G}_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172
${}^4\text{G}_{9/2}$	0	0.5146	0.1235

Indicii de refractie experimentali gasiti in literatura [60, 61] pentru Sc_2O_3 (monocrystal) pentru diferite lungimi de unda au fost fitati cu ecuatia de dispersie Sellmeier $n^2(\lambda) = 1 + \frac{S\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ prin metoda celor mai mici patrate. Astfel, s-au obtinut valorile pentru coeficientii Sellmeier $S = 2.856$ si $\lambda_0 = 76.896$ nm cu ajutorul carora au fost recalculati indicii de refractie pentru lungimile de unda corespunzatoare tranzitiilor de absorbtie ale ionului de Er^{3+} in Sc_2O_3 ceramic transparent. In tabelul 4.II.7 sunt prezentate lungimea de unda medie, indicii de refractie, coeficientii de absorbtie integrali, tariile liniilor de dipol electric experimentale (S_{exp}) si calculate (S_{calc}), pentru Er^{3+} in Sc_2O_3 . Corectitudinea rezultatelor obtinute pentru S_{exp} si S_{calc} a fost verificata prin eroarea patratica medie (sectiunea 1.3, Ec. 23) iar valoarea obtinuta a fost de $0.164 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

Tabel 4.II.7. Tariile liniilor de dipol electric masurate si calculate, pentru Er^{3+} in Sc_2O_3 .

Tranzitii de pe ${}^4\text{I}_{15/2}$	$\lambda(\text{nm})$	n	Γ (nm/cm $^{-1}$)	S_{exp} (10 $^{-20}$ cm 2)	S_{calc} (10 $^{-20}$ cm 2)
${}^4\text{I}_{13/2}$	1512.5	1.965	28.53	1.553	1.398
${}^4\text{I}_{11/2}$	976.86	1.968	5.105	0.445	0.421
${}^4\text{I}_{9/2}$	802.9	1.97	3.11	0.326	0.300
${}^4\text{F}_{9/2}$	658.99	1.973	9.8	1.264	1.216
${}^4\text{S}_{3/2}$	552.63	1.978	1.54	0.235	0.200
${}^2\text{H}_{11/2}$	525.84	1.979	20.1	3.236	3.272
${}^4\text{F}_{7/2}$	496.35	1.981	1.937	0.329	0.742
${}^4\text{F}_{5/2}, {}^4\text{F}_{3/2}$	457.76	1.984	1.02	0.188	0.282
${}^2\text{G}_{9/2}, {}^4\text{F}_{9/2}$	409.35	1.99	1.34	0.274	0.215
${}^4\text{G}_{11/2}$	382.97	1.994	19.5	4.26	4.236
${}^4\text{G}_{9/2}$	369.13	1.996	2.39	0.541	0.487

Pentru calcularea parametrilor JO au fost utilizate 11 spectre de absorbtie la temperatura camerei iar prin metoda celor mai mici patrate s-au fitat tariile liniilor obtinute experimental (S_{exp}) cu cele teoretice (S_{calc}), obtinandu-se astfel valorile celor trei parametrii Judd - Ofelt pentru 0.3 at. % Er: Sc_2O_3 [58]:

$$\Omega_2 = 3.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2, \quad \Omega_4 = 1.61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_6 = 0.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Cu ajutorul parametrilor JO s-au determinat marimi de interes spectroscopic si laser: probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitii de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$), timpul de viata radiativ (τ_r), raportul de ramificare al fluorescentei ($\beta_{JJ'}$) [62]. Pentru acestea s-a calculat taria liniei de fluorescenta de pe un nivel excitat pe toate nivelele terminale inferioare. Valorile acestor parametrii sunt prezентate in tabelul 4.II.8. Probabilitatea de emisie spontana pentru dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$) a fost calculata scazand din probabilitatea de emisie spontana totala calculata conform ec. 18 (Cap 2) probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitii de dipol magnetic ($A_{JJ'}^{md}$). In cazul tranzitiei ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, pentru a separa contributia de dipol electric de cea de dipol magnetic, probabilitatea de emisie spontana de dipol magnetic ($A_{JJ'}^{md}$) a fost calculata cunoscand probabilitatea de emisie spontana pentru Er in YAG tinand cont de indicele de refractie [63].

Tabel 4.II.8. Taria liniei de fluorescenta estimata (S_{calc}), probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitii de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$) si dipol magnetic ($A_{JJ'}^{md}$) si rapoartele de ramificare ($\beta_{JJ'}$) si timpul de viata radiativ pentru tranzitile din nivelele excitate ale Er^{3+} in Sc_2O_3 la 300K.

Transition	Nivel energetic (cm^{-1})	n	S_{calc} (10^{-20}cm^2)	$A_{JJ'}^{ed}$ (s^{-1})	$A_{JJ'}^{md}$ (s^{-1})	$\beta_{JJ'}$	$\tau_r(\text{ms})$
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6612	1.965	1.398	149.34	71.44	1	4.5
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	10236	1.968	0.421	158.5		0.833	4.97
	3624	1.964	1.255	26.9	15.8	0.142	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	12454	1.97	0.300	317.1		0.842	2.6
	5842	1.965	0.584	63.05		0.163	
	2218	1.963	0.191	1.12	1.9	0.002	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	15175	1.973	1.216	2336.85		0.925	0.391
	8563	1.966	0.330	112.6		0.044	
	4939	1.964	1.298	84.5	13.19	0.033	
	2721	1.967	0.406	4.44	1.6	0.001	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	18095	1.978	0.200	1643.46		0.690	0.42
	11483	1.969	0.275	568.25		0.238	
	7859	1.966	0.061	40.36		0.016	
	5641	1.965	0.335	81.71		0.045	
	2920	1.964	0.218	7.36		0.003	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19017	1.979	3.272	10420.5		0.937	0.09
	12405	1.969	0.220	190.91		0.017	
	8781	1.965	0.425	129.85		0.0116	
	6563	1.965	0.877	111.87		0.010	
	3843	1.964	1.288	31.45		0.0028	
	922	1.963	0.324	0.11		0.00001	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	20147	1.981	0.732	4173.17		0.709	0.17
	13535	1.968	0.544	920.01		0.185	
	9911	1.966	0.550	363.13		0.061	
	7693	1.965	0.537	165.4		0.028	
	4972	1.964	0.103	8.60		0.0014	
	2052	1.963	0.01	5.8		0.0002	
	1076	1.963	0.781	0.656		0.0001	

4.II.2.4.5. Sectiuni eficace de emisie pentru tranzitile ionului Er^{3+} in Sc_2O_3 .

Un alt parametru important care determina potentialul laser al unui material este sectiunea eficace de emisie la temperatura camerei, parametru ce poate fi determinat din datele spectroscopice. O metoda de a determina sectiunea eficace de emisie este metoda reciprocatii - relatia McCumber

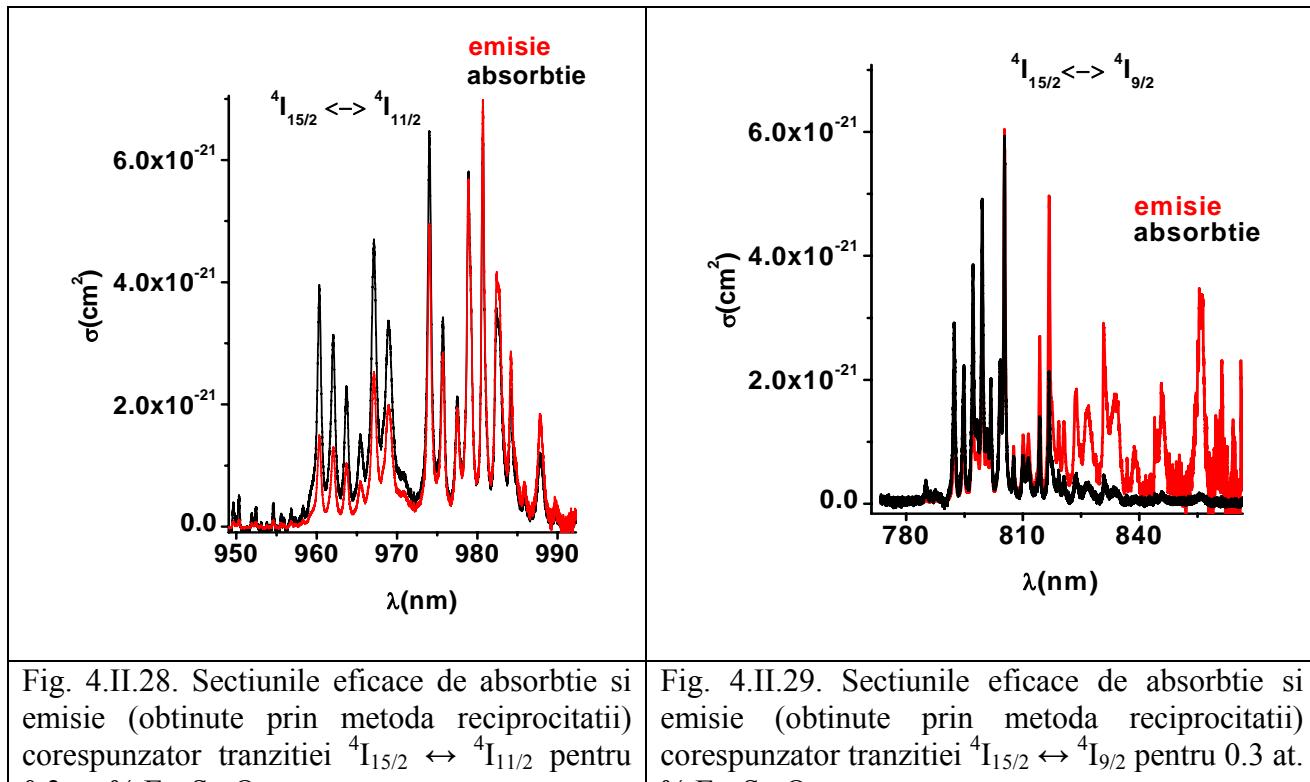
(Ec.1) [64]. Prin aceasta relatie sectiunea eficace de absorbtie si sectiunea eficace de emisie sunt corelate la orice lungime de unda din spectru:

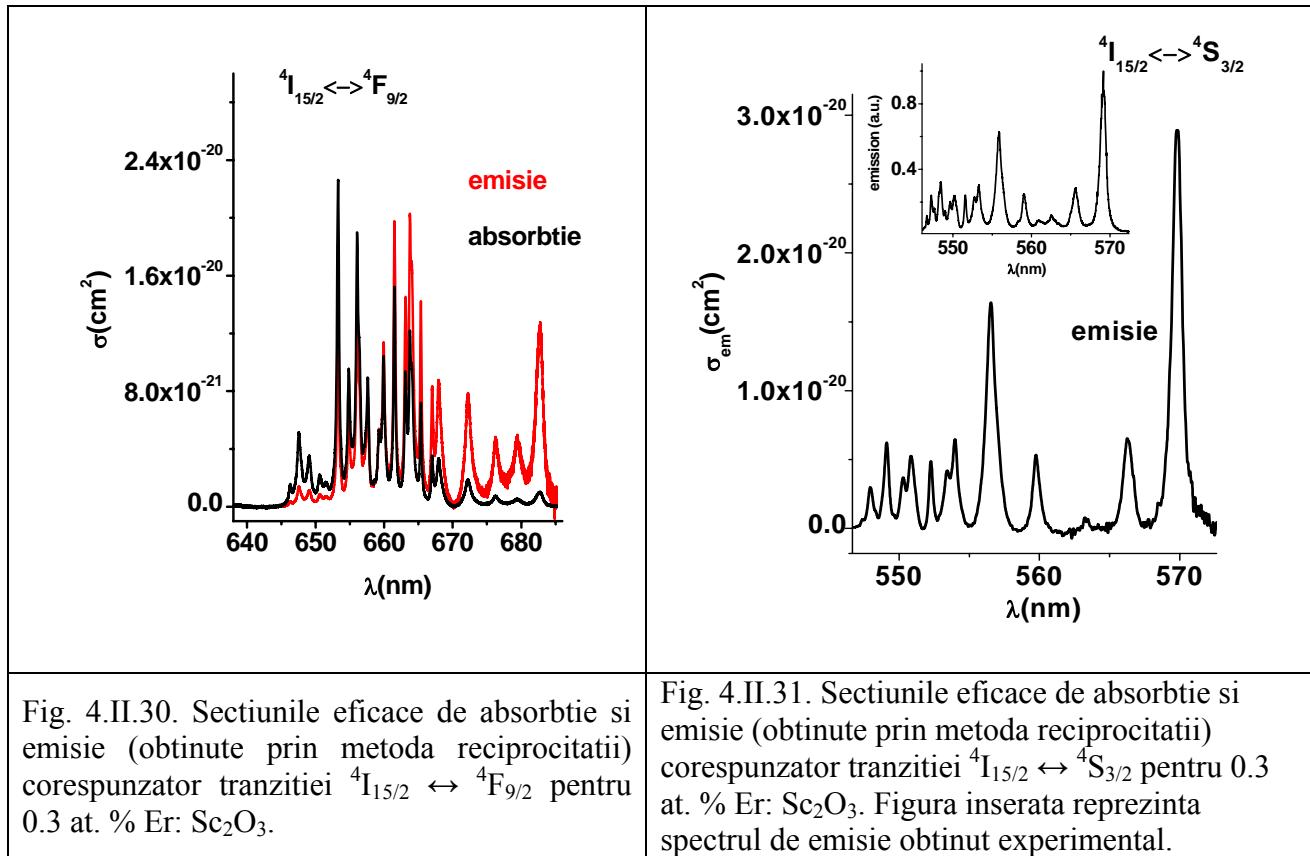
$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_f}{Z_e} \exp\left[\frac{E_{z_l} - \frac{1}{\lambda}}{k_B T}\right] \quad (1)$$

unde k_B = constanta Boltzman, T = temperatura (K), E_{z_l} = diferența de energie dintre primul Stark al nivelului fundamental și primul Stark al nivelului excitat, Z_f, Z_e = functii de partitie, g_i, g_j = degenerarea multipletilor. Functiile de partitie sunt definite astfel:

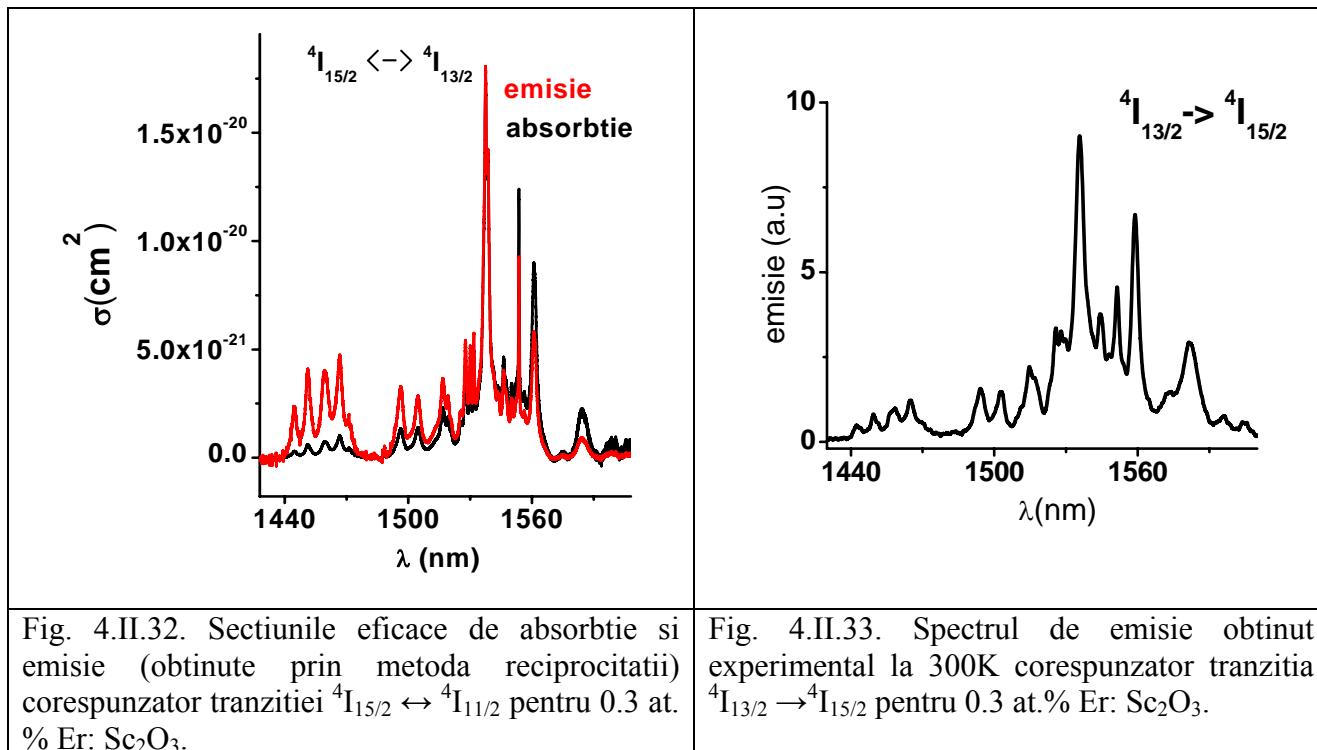
$$Z_f = \sum_j g_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right), \quad Z_e = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i - E_{z_l}}{k_B T}\right).$$

Sectiunile eficace de absorbtie si cele de emisie calculate prin metoda reciprocitatii sunt reprezentate in functie de lungimea de unda, pentru cateva tranzitii ale ionului Er^{3+} in Sc_2O_3 , si ilustrate in urmatoarele figuri: $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (Fig. 4.II.28), $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (Fig. 4.II.29), $^4\text{I}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (Fig. 4.II.30), $^4\text{S}_{3/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Fig. 4.II.31). Se poate observa ca transformarea McCumber reconstruieste cu foarte buna precizie structura Stark detaliata a fiecarei tranzitii. De exemplu, forma curbei sectiunii eficace de emisie in cazul tranzitiei $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Fig. 4.II.31) este asemanatoare cu spectrul de emisie masurat experimental (figura inserata).





Unul dintre interesele tehnologice ale ionului Er, este emisia laser in infrarosu apropiat la 1.5 μm pentru tranzitia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Valoarea sectiunii eficace de emisie ($\sigma_{em} = 1.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) pentru $\lambda = 1534.4$ nm, obtinuta prin metoda reciprocitatii (Fig. 4.II.32) pentru Er in Sc_2O_3 ceramic transparent, este superioara valorilor obtinute pentru Er in Y_2O_3 monocristal ($\sigma_{em} = 0.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [56] si pentru Er in YAG monocristal ($\sigma_{em} = 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [65]. In figura 4.II.33 este ilustrat spectrul de emisie obtinut experimental pentru tranzitia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.



In tabelul 4.II.9 sunt prezentate cateva dintre caracteristicile spectrale (sectiuni eficace de absorbtie si emisie calculate prin metoda reciprocitatii, timpi de viata) pentru ionul Er^{3+} (0.3 at. %) dopat in Sc_2O_3 ceramic transparent obtinute in urma investigarii spectroscopice.

Tabel 4.II.9. Caracteristici spectrale (sectiuni eficace de absorbtie si emisie obtinute prin metoda reciprocitatii, timpi de viata) ale ionului Er^{3+} (0.3 at. %) dopat in Sc_2O_3 ceramic transparent.

$\text{Sc}_2\text{O}_3:$ Er	$^4\text{I}_{13/2}$ (1534 nm)	$^4\text{I}_{11/2}$ (980 nm)	$^4\text{I}_{9/2}$ (804 nm)	$^4\text{F}_{9/2}$ (663 nm)	$^4\text{S}_{3/2}$ (550 nm)
σ_{abs} (cm^2)	1.61×10^{-20}	6.53×10^{-21}	1.39×10^{-21}	9.33×10^{-20}	2.29×10^{-21}
σ_{em} (cm^2)	1.81×10^{-20}	6.97×10^{-21}	2.7×10^{-21}	1.44×10^{-19}	4.48×10^{-20}
τ (μs)	5600	310	<0.1	~1	14

Un alt parametru interesant este sectiunea eficace de castig σ_{gain} care ne conduce la estimarea lungimii de unda probabila pentru emisia laser. Daca notam P rata de inversie a populatiei a nivelor corespunzatoare tranzitiei laser a Er^{3+} $^4\text{I}_{13/2}$ (2) \rightarrow $^4\text{I}_{15/2}$ (2), sectiunea eficace de castig σ_{gain} poate fi calculata conform relatiei:

$$\sigma_{gain} = P\sigma_{em}(\lambda) - (1-P)\sigma_{abs}(\lambda) \quad (2)$$

unde σ_{em} , σ_{abs} sunt sectiunile eficace de emisie, respectiv de absorbtie. Dependenta de lungimea de unda a sectiunii eficace de castig a fost calculata pentru diferite valori ale inversiei de populatie P ($P = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$) si este ilustrata in figura 4.II.34.

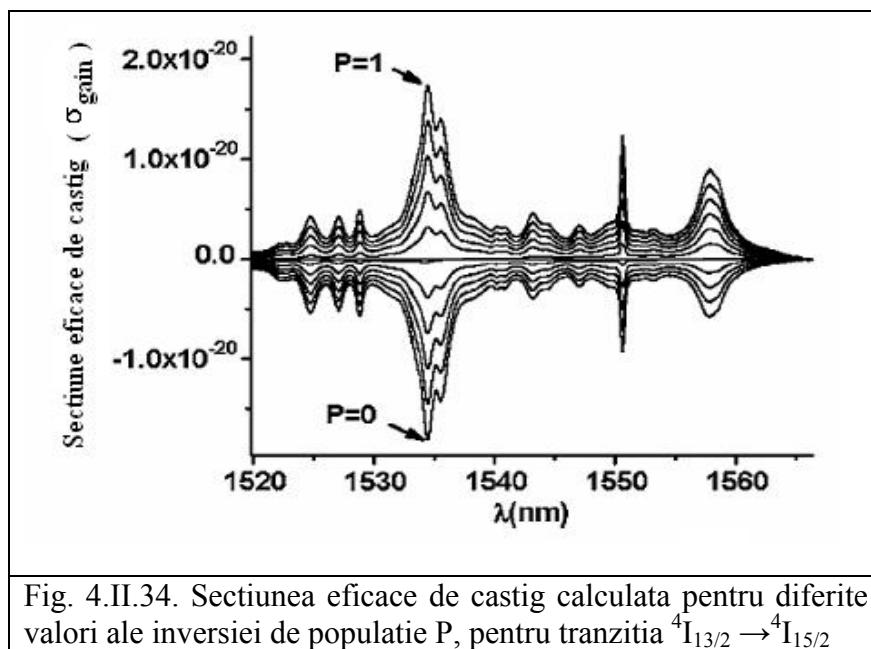


Fig. 4.II.34. Sectiunea eficace de castig calculata pentru diferite valori ale inversiei de populatie P , pentru tranzitie ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

Pentru a obtine emisie laser la 1534.4 nm pentru tranzitie ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ inversia de populatie P trebuie sa aiba o valoare mai mare de 0.5. Pentru o inversie de populatie de 0.6, sectiunea eficace de castig σ_{gain} este de $2.47 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ la 1534.4 nm. Aceste rezultate sugereaza ca Er^{3+} : Sc_2O_3 ceramic transparent ar putea fi un material laser promitor in domeniul de operare $1.53 \mu\text{m}$.

4.II.2.4.6. Procese de transfer in Er^{3+} : Sc_2O_3 .

Cinetica emisiei nivelului metastabil ${}^4\text{S}_{3/2}$ al ionului de Er^{3+} in Sc_2O_3 la 300K a fost masurata in urma excitarii cu armonica a doua a laserului YAG: Nd cu puls scurt ($\sim 10 \text{ ns}$). S-au facut masuratori pe probe cu concentratie variata de Er in Sc_2O_3 , (0.3 \div 10 at. % Er) (Fig. 4.II.35). Toate masuratorile de cinetica emisiei s-au efectuat pe pulberi pentru a se evita fenomenul de reabsorbtie.

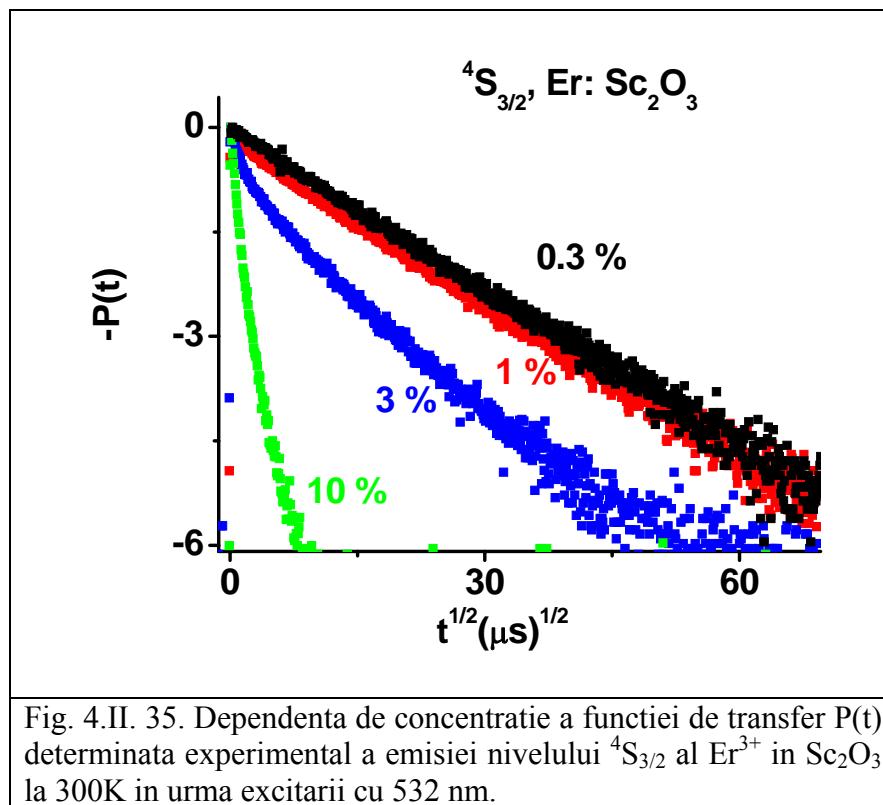


Fig. 4.II.35. Dependenta de concentratie a functiei de transfer $P(t)$ determinata experimental a emisiei nivelului ${}^4\text{S}_{3/2}$ al Er^{3+} in Sc_2O_3 la 300K in urma excitarii cu 532 nm.

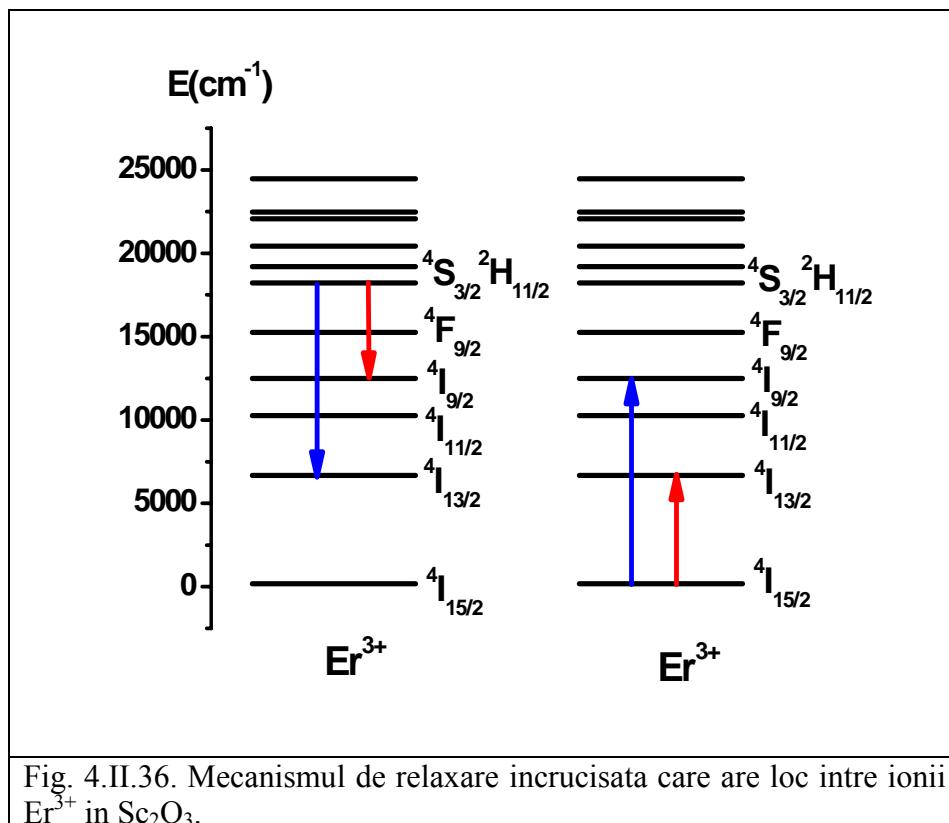
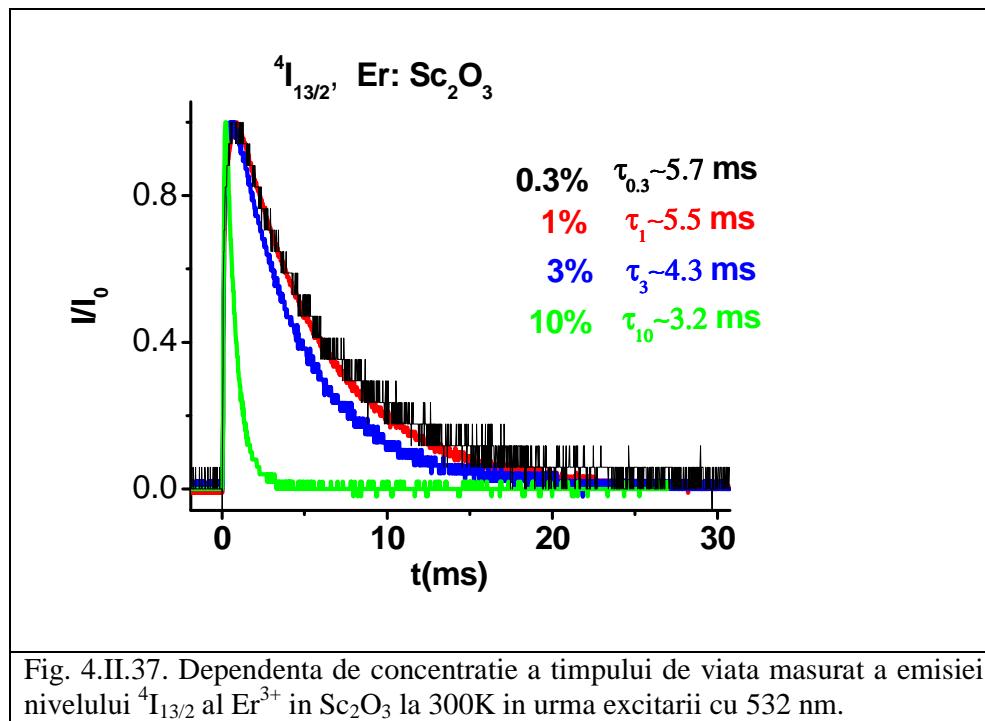


Fig. 4.II.36. Mecanismul de relaxare incruisata care are loc intre ionii Er^{3+} in Sc_2O_3 .

Pentru 0.3 at. % Er cinetica emisiei este exponentiala cu un timp de viata masurat de $\tau_0 \approx 14 \mu\text{s}$. Se observa un efect puternic de concentratie in cinetica emisiei nivelului $^4\text{S}_{3/2}$, pentru 10 at. % Er timpul de viata masurat este de $\tau_0 \approx 1 \mu\text{s}$. Acest lucru sugereaza existenta proceselor de transfer de energie in structura Sc_2O_3 , in special datorita densitatii mari de cationi. Cele mai probabile tranzitii implicate transferul de energie prin procese de relaxare incrusisata (Fig. 4.II.36) sunt: $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{9/2})$ sau $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{I}_{9/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2})$. La concentratii mici de Er (<1 at. %), micsorarea timpului de viata se datoreaza transferului direct donor - acceptor pentru care s-a determinat experimental, cu Ec. 28, capitolul 1, microparametrul caracteristic interactiei dipolare cu valoarea $C_{DA} \sim 3.06 \times 10^{-38} \text{ s}^{-1}\text{cm}^6$ [50].

Si in cazul nivelului $^4\text{I}_{13/2}$ cinetica emisiei (montaj Fig. 3.3) depinde de concentratia de Er, observandu-se o scurtare efectiva a timpului de viata la concentratii mari, masurand 5.7 ms la 0.3 at. % Er si 3.2 ms la 10 at. % Er (Fig. 4.II.37). Variatia cu concentratia a timpului de viata al nivelului $^4\text{I}_{13/2}$ poate fi legata fie de transferul la impuritati intamplate (a caror concentratie creste cu concentratia de Er) fie prin procese de conversie superioara $(^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow (^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{9/2})$ (pentru pompaj puternic).



Concluzii

Studiile efectuate in cadrul acestui subcapitol s-au axat pe investigatii spectrale a ceramicilor transparente de Sc_2O_3 dopate cu ioni laser de tip laser : Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , nestudiati pana in prezent in ceramicii.

In cazul ionilor Pr^{3+} , Ho^{3+} si Tm^{3+} investigatiile au avut un caracter exploratoriu. Er^{3+} a fost studiat in detaliu. S-au urmarit posibile modificari spectrale introduse de structura policristalina a materialului ceramic.

Analiza spectrelor de inalta rezolutie obtinute la temperaturi joase (10 - 15K) arata ca sunt dominate de ionii RE^{3+} in pozitii cu simetria C_2 . Pozitiile nivelelor Stark determinate sunt asemanatoare cu cele din schemele de nivele partiale raportate pe monocristale. Investigatiile spectroscopice asupra acestor ioni vor continua sa fie subiecte de cercetare pe viitor.

Spectrele de absorbtie si emisie efectuate pe probe de Er^{3+} : Sc_2O_3 au permis obtinerea unei scheme de nivele imbunatatita pentru ionul Er^{3+} pozitionat in centrul de simetrie joasa C_2 . Pe baza spectrelor de absorbtie la temperatura camerei s-au calculat parametrii fenomenologici Judd-Ofelt, $\Omega_2 = 3.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.61 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 0.79 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Cu ajutorul parametrilor JO s-au determinat marimi de interes spectroscopic si laser: probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitii de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$), timpul de viata radiativ (τ_r), rapoartele de ramificare ale fluorescenteii ($\beta_{JJ'}$) pentru ionul Er in Sc_2O_3 ceramic. Prin metoda reciprocitatii s-au estimat sectiunile eficace de emisie pentru diferite lungimi de unda, precum si sectiunea eficace de castig la $1.53 \mu\text{m}$ pentru tranzitia ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Aceste rezultate sugereaza ca Er^{3+} : Sc_2O_3 ceramic transparent ar putea fi un material laser promitor in domeniul de operare $1.53 \mu\text{m}$. De asemenea, s-a studiat cinetica luminescenteii pentru diverse nivele ale ionului Er^{3+} la diferite concentratii si procesele de transfer de energie care apar odata cu cresterea concentratiei de dopant.

Studiile efectuate au aratat ca din punct de vedere spectral ceramicile transparente de Sc_2O_3 dopate cu pamanturi rare nu prezinta linii aditionale ce ar putea fi atribuite unor efecte de suprafata. Din lipsa unor probe monocristaline si inexistentia unor date din literatura privind largimile liniilor spectrale, nu s-au putut investiga aceste efecte. Investigatiile spectroscopice au aratat ca se pot incorpora concentratii mari de ioni RE^{3+} fara a deteriora calitatea optica intr-o matrice in care cationul substituit (Sc^{3+}) are o raza ionica mica. Aceste cercetari au aratat ca din punct de vedere al proprietatilor spectroscopice ceramicile transparente Sc_2O_3 dopate cu Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} produse

prin tehnica sintezei in stare solida, pot substitui monocristalele in constructia de laseri cu solid in diferite domenii spectrale din I.R. - apropiat in vizibil.

Referinte

- [1]. F. Varsanyi, “Surface Lasers”, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 169, (1971).
- [2]. L. Esterowitz, R. Allen, M. Kruer, F. Bartoli, L. S. Goldberg, H. P. Jenssen, A. Linz, V. O. Nicolai, “Blue light emission by a Pr: LiYF_4^- laser operated at room temperature”, *J. Appl. Phys.*, **48**, 650, (1977).
- [3]. M. Manilowski, M.F. Joubert, B. Jacquier, “Simultaneous laser action at blue and orange wavelengths in YAG: Pr^{3+} ”, *Phys. Status Solidi (a)*, **140**, K49, 239, (1993).
- [4]. A. A. Kaminskii, “New emission possibilities for praseodymium lasers”, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **319**, 870, (1991).
- [5]. V. Lupei, A. Lupei, “Energy transfer effects in the VUV -to- VIS quantum cutting in Praseodymium –activated phosphors”, *SPIE*, **5581**, 238, (2004).
- [6]. A. A. Kaminskii, K. Kurbanov, T. V. Uvarova, “Stimulated radiation from single crystals of $\text{BaYb}_2\text{F}_8\text{-Pr}^{3+}$ ”, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **23**, 1049, (1987).
- [7]. E. Osiac, E. Heumann, G. Huber, S. Kuck, E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli, “Orange and red upconversion laser pumped by an avalanche mechanism in Pr^{3+} , Yb^{3+} : BaY_2F_8 ”, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3832, (2003).
- [8]. S. Kuck, I. Sokolska, M. Henke, E. Osiac, “Quantum efficiency of $^1\text{S}_0$ and $^3\text{P}_{0,1}$ levels of Pr^{3+} doped YF_3 ”, *Chemical Physics*, **310**, 139, (2005).
- [9]. X. J. Wang, S. Huang, L. Lu, W. M. Yen, A. M. Srivastava, A. A. Setlur, “Energy transfer in Pr^{3+} - and Er^{3+} -codoped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ crystal”, *Optics Comm.*, **195**, 405, (2001).
- [10]. P. Vergeer, V. Babin, A. Meijerink, “Quenching of Pr^{3+} $^1\text{S}_0$ emission by Eu^{3+} and Yb^{3+} ”, *J. Luminescence*, **114**, 267, (2005).
- [11]. A. Nag, T. Kutty, “Effect of interface states associated with transitional nanophase precipitates in the enhancement of red emission from $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: Pr^{3+} by Ti^{4+} incorporation”, *J. Phys. Chem. Sol.*, **66**, 191, (2005).
- [12]. F. Liu, J. Zhang, S. Lu, S. Liu, S. Huang, X. Wang, “Selection rules for $4f^2 \rightarrow 4f^2$ electric dipole transitions by considering mixing with 4f5d components of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ”, *J. Luminescence*, **119-120**, 492, (2006).
- [13]. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, G. Aka, D. Vivien, “Composition dependence of Pr^{3+} spectral characteristics in strontium lanthanum aluminate crystals”, *Optical Materials*, **30**, 164, (2007).

- [14]. *Handbook of Lasers with Selected Data on Optical Technology*, Ed. By R. J. Pressley (CRC Press, Cleveland 1971).
- [15]. *Handbook of Laser Science and Technology, Vol I and II*, Ed. By M. J. Weber (CRC Press Boca Raton, Fl, 1982).
- [16]. *Handbook of Lasers*, Ed. By A. M. Prokhorov (Soviet Radio, Moscow, 1978).
- [17]. L. F. Johnson, G. D. Bond, K. Nassau, “Optical maser characteristics of Ho^{3+} in CaWO_4 ”, Proc IRE, **50**, 87, (1962).
- [18]. Yu. K. Voronko, A. A. Kaminskii, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, “Stimulated emission of Ho^{3+} in CaF_2 at $\lambda = 5512 \text{ \AA}$ ”, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red., **1**, 5, (1965).
- [19]. A. A. Kaminski, T. I. Butaeva, A. O. Ivanov, I. V. Muchalov, A. G. Petrosyan, G. I. Rogov, V. A. Feodorov, Zh. Tekh. Fiz. Pis'ma, **24**, 787, (1976).
- [20]. J. Silversmith, W. Lenth, R. M. MacFerlane, “Green infrared-pumped erbium upconversion laser”, Appl. Phys. Lett., **51**, 1977, (1987).
- [21]. J. Rubin, A. Brenier, R. Moncorgé, C. Pedrini, “Excited-state dynamics of the Tm^{3+} ions and $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ energy transfers in LiYF_4 ”, J. Phys (france), **50**, 1463, (1989).
- [22]. A. Brenier, C. Madej, C. Pedrini, G. Boulon, “Excitation of Ho^{3+} ions via energy transfers from Cr^{3+} and Tm^{3+} ions in (Ca, Zr)-substituted $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{18}$ single crystals”, J. Phys. Cond. Matter., **40**, 7887, (1991).
- [23]. A. M. Tkachuk, S. I. Klokishner, A. V. Poletimova, L. M. Mogileva, M. V. Petrov, “Probabilities of intracenter transitions and self-quenching of luminescence in BaEr_2F_8 and BaHo_2F_8 crystals”, Optik. Spektrosk., **60**, 1201, (1986).
- [24]. J. Z. Kiss, R. C. Duncan, “Optical Maser Action in CaWO_4 : Er^{3+} ”, Proc.IRE, **50**, 1531, (1962).
- [25]. M. V. Petrov, A. M. Tkachuk, “Optical spectra and multifrequency generation of induced emission of LiYF_4 - Er^{3+} crystals”, Opt. Spektrosk., **45**, 147, (1978).
- [26]. M. J. Weber, M. Bass, G deMars, K Andringa, R Monchamp, “ Stimulated emission at 1.663 μm from Er^{3+} ions in YAlO_3 ”, IEEE J Quantum Electron. **6**, 654, (1970).
- [27]. A. A. Kaminskii, “Achievements of modern crystal-laser physics”, Ann Phys. (France), **16**, 639, (1991).
- [28]. M. Robinson, D. P. Devor, “Thermal switching of laser emission of Er^{3+} at 2.69 μm and Tm^{3+} at 1.86 μm in mixed crystals of CaF_2 : ErF_3 : TmF_3 ”, Appl. Phys. Lett., **10**, 167, (1967).
- [29]. R. Brede, T. Danger, E. Heumann, G. Huber, B. Chai, “Room-temperature green laser emission of Er:LiYF_4 ”, Appl. Phys. Lett., **63**, 729, (1993).

- [30] Yu. K. Voronko, V. A. Sychugov, “The stimulated emission of Er^{3+} ions in CaF_2 at $\lambda_1 = 8456 \text{ \AA}$ and $\lambda_2 = 8548 \text{ \AA}$ ”, Phys. Status Solidi, **25**, K119, (1968).
- [31]. J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, “Enhancement of Red Emission ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}$ ”, J. Phys. Chem. B, **106**, 1181, (2002).
- [32]. J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, “Visible upconversion of Er^{3+} doped nanocrystalline and bulk Lu_2O_3 ”, Optical Materials, **19**, 259, (2002).
- [33]. D. Matsuura, “Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y_2O_3 nanocrystals”, Appl. Phys. Lett., **81**, 4526, (2002).
- [34]. J. Li, J. Wang, H. Tan, H. Zhang, F. Song, S. Zhao, J. Zhang, X. Wang, “Growth and optical properties of Er, Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal”, Materials Research Bulletin, **39**, 1329, (2004).
- [35]. J. Zhang, S. Wang, L. An, M. Liu, L. Chen, “Infrared to visible upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}: \text{Y}_2\text{O}_3$ transparent ceramics”, J. Luminescence, **122–123**, 8, (2007).
- [36]. Y. Zhong-Min, X. Shi-Qing, W. Lei, J. Zhong-Hong, “Blue Upconversion Emission in Yb^{3+} and Tm^{3+} Codoped Lead-Germanate-Tellurite Glasses”, Chinese Physics Letters, **21**, 1124, (2004).
- [37]. A. Patra, S. Saha, M. A. R. C. Alencar, N. Rakov, G. S. Maciel, “Blue upconversion emission of $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions”, Chem. Phys. Lett., **407**, 477, (2005).
- [38]. B. Richards, S. Shen, A. Jha, Y. Tsang, D. Binks, “Infrared emission and energy transfer in Tm^{3+} , Tm^{3+} - Ho^{3+} and Tm^{3+} - Yb^{3+} -doped tellurite fibre”, Optics Express, **15**, 6546, (2007).
- [39]. A. Lupei, V. Lupei, T. Taira, Y. Sato, A. Ikesue, C. Gheorghe, “Energy transfer processes of Nd^{3+} in Y_2O_3 ceramic”, J. Luminescence, **102–103**, 72, (2003).
- [40]. V. Lupei, A. Lupei, G. Boulon, A. Jouini, A. Ikesue, “Assessment of the distribution of the Yb^{3+} ions in Sc_2O_3 ceramics from cooperative absorption and emission” J. Alloy.& Comp., **451**, 179, (2008).
- [41]. J. Lu, J. F. Bisson, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa, M. Musha, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii, “ Yb^{3+} : Sc_2O_3 ceramic laser”, Appl. Phys. Lett., **83**, 1101, (2003).
- [42]. Y. Guyot, R. Moncorgé, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, H. Verdun, “Luminescence properties of Y_2O_3 single crystals doped with Pr^{3+} or Tm^{3+} and codoped with Yb^{3+} , Tb^{3+} or Ho^{3+} ions”, Optical Materials, **5**, 127, (1996).
- [43]. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, A. Stefan, V. Ciupina, A. Prodan, “Spectroscopic characteristics of $\text{RE}^{3+}: \text{Sc}_2\text{O}_3$ ceramics”, Proc. SPIE, **6785**, 67850C, (2007).

- [44]. V. Peters, “Spektroskopie und Lasereigenschaften Erbium- und Praseodymdotierter Hochschmelzender Oxide”, Master’s thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany, (1998).
- [45]. J. Mohr, “Lasereigenschaften und Spektroskopie Holmium-dotierter Sesquioxide”, Master’s thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany, (2000).
- [46]. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, “Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+} - doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 ”, Ceramics International, **26**, 589, (2000).
- [47]. L. Fornasiero, “Nd $^{3+}$ - und Tm $^{3+}$ -Dotierte Sesquioxide”, Ph.D. thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany, (1999).
- [48]. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, “Spectroscopic characteristics of Tm $^{3+}$ in Tm and Tm, Nd, Yb: Sc_2O_3 ceramic”, J. Luminescence, **128**, 901, (2008).
- [49]. R. K. Pirinchieva, “Absorption and emission spectra of Er $^{3+}$ in Sc_2O_3 ”, Opt. Spektrosk., **23**, 96, (1967).
- [50]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, “Excited state dynamics of Er $^{3+}$ in Sc_2O_3 ceramic”, J. Luminescence, **128**, 918, (2008).
- [51]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, E. Osiac, “Upconversion emission of RE $^{3+}$ in Sc_2O_3 ceramic under 800 nm pumping”, Optical Materials, doi:10.1016/j.optmat.2008.02.008.
- [52]. M. J. Weber, “Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er $^{3+}$ in LaF_3 ”, Phys. Rev., **157**, 262, (1967).
- [53]. A. A. Kaminskii, A. G. Pestrosian, G. A. Denisenko, T. I. Butaeva, V. V. Fedorov, S. E. Sarkisov, “Spectroscopic properties and 3 μm stimulated emission of Er $^{3+}$ ions in the $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Lu}_{1-x}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet crystal systems”, Phys. Stat. Sol. A., **71**, 291, (1982).
- [54]. J. C. Souriau, C. Borel, C. Wyon, C. Li, R. Moncorge, “Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er $^{3+}$ and Yb $^{3+}$ in CaYAlO_4 ”, J. Luminescence, **59**, 349, (1994).
- [55]. C. Li, C. Wyon, R. Moncorge, “Spectroscopic properties and fluorescence dynamics of Er $^{3+}$ and Yb $^{3+}$ in Y_2SiO_5 ”, IEEE J. Quant. Elect., **28**, 1209, (1992).
- [56]. W. Krupke, “Optical Absorption and Fluorescence Intensities in Several Rare-Earth-Doped Y_2O_3 and LaF_3 Single Crystals”, Phys. Rev., **145**, 325, (1966).
- [57]. M. J. Weber, T. E. Varitimos, B. H. Matsinger, “Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate”, Phys. Rev. B, **8**, 47, (1973).

- [58]. C. Gheorghe, S. Georgescu, V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, “Judd Ofelt analysis of the Er^{3+} ($4f^1$) absorption intensities in Er^{3+} - Sc_2O_3 ”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **10**, 359, (2008).
- [59]. W. T. Carnall, P. R. Field, K. Rajnak, “Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} ”, J. Chem. Phys., **49**, 4424, (1968).
- [60]. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Peterman, G. Huber, “New Oxide Crystals for Solid State Lasers”, Cryst. Res. Technol., **34**, 225, (1999).
- [61]. S. Kück, L. Fornasiero, E. Mix, G. Huber, “Spectroscopic properties of Cr-doped Sc_2O_3 ”, J. Luminescence, **87–89**, 1122, (2000).
- [62]. C. Gheorghe, S. Georgescu, V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, “Absorption intensities and emission cross section of Er^{3+} in Sc_2O_3 transparent ceramics”, J. Appl. Phys., **103**, 083116, (2008).
- [63]. S. Georgescu, V. Lupei, A. Petraru, C. Hapenciuc, C. Florea, C. Naud, C. Porte, “Excited-state-absorption in low concentrated Er: YAG crystals for pulsed and cw pumping”, J. Luminescence, **93**, 281, (2001).
- [64]. D. E. McCumber, “Theory of phononterminated optical masers”, Phys. Rev., **134**, A299, (1964).
- [65]. S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, “Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} ”, IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2619, (1992).

Capitolul 5. Corelarea structura-proprietati-functionalitate.

Laserii cu solid se bazeaza pe proprietatile de absorbtie si emisie ale unor ioni activi introdusi in medii transparente pentru radiatia de pompaj si de emisie. Mediul gazda actioneaza asupra proprietatilor cuantice ale ionului dopant prin modificarea interactiei interelectronice, ce conduce la modificarea centroizilor termenilor spectrali, prin efecte specifice legate de campul cristalin ce conduce la desplicari Stark ale nivelelor de energie, precum si prin introducerea unor moduri suplimentare de dezexcitare ca urmare a interactiilor cu vibratiile retelei.

Pentru o exemplificare cat mai clara a acestor efecte a fost selectionat ionul Nd³⁺ dopat in cele doua clase de materiale studiate (cu compozite si structura foarte diferite):

- Oxizii complecsi (Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉), dopati cu Nd³⁺ ofera pentru substitutie o singura pozitie cationica cu coordinatie de 12 oxigeni, densitate cationica mica si distante cation-anion mari.
- Oxizii simpli (Y₂O₃, Sc₂O₃) dopati cu Nd³⁺ ofera doua pozitii cationice cu coordinatie 6 oxigeni, densitati cationice mari si distante cation-anion mici.

Datele spectroscopice obtinute pe Nd³⁺ in cele doua clase de cristalele investigate, hexaaluminati (ASL si LMA) si sesquioxizi (Y₂O₃, Sc₂O₃), au evideniat puternice efecte de structura (efect nefelauxetic, efecte de camp cristalin) si de componitie asupra starii cuantice a ionului de Nd.

5.1. Efectul nefelauxetic.

Pentru centri neechivalenti (C₁, C₂, I, II, III) ai Nd³⁺ observati in Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O₁₉ si pentru Nd³⁺ in Sc₂O₃, Y₂O₃ se poate trasa o diagrama a centroizilor. Putem defini centroizii multipletilor Nd ^{2S+1}L_J, ca fiind: $\Delta E (^{2S+1}L_J) = E (^{2S+1}L_J) - E (^4I_{9/2})$, unde E reprezinta energia medie a multipletului ^{2S+1}L_J.

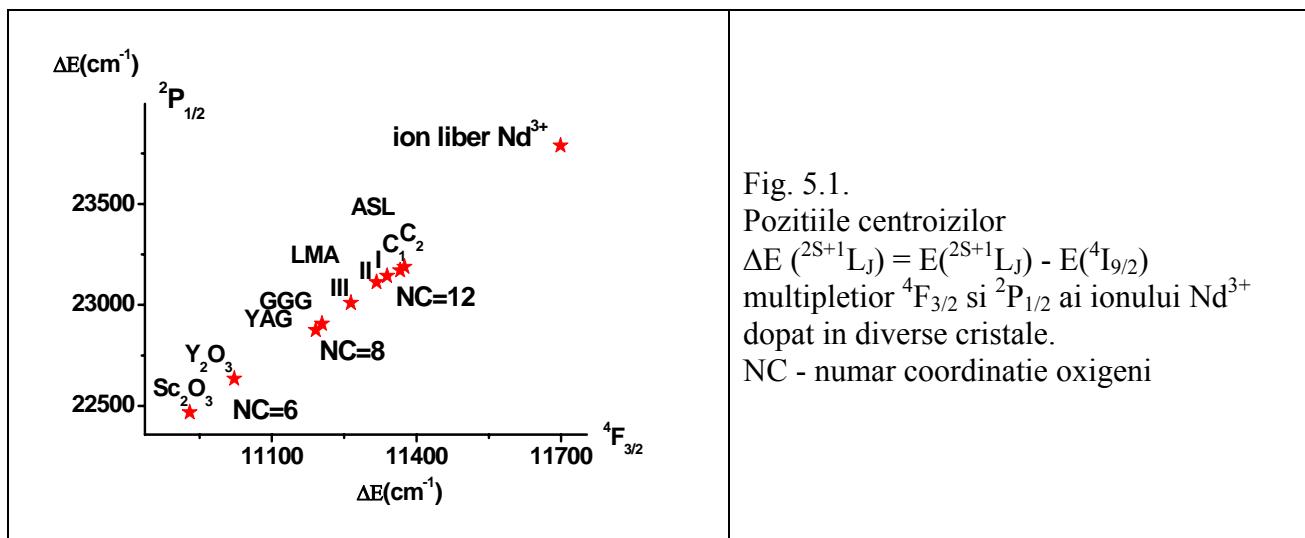
Deoarece centroizii multipletilor ^{2S+1}L_J sunt influentati de efectul nefelauxetic (capitolul 1), pozitiile lor depind de mai multi factori strucuturali si compozitionali: tipul anionilor din prima sfera de coordinatie, numarul de coordinatie si distantele cation - anion.

a) tipul anionilor din prima sfera de coordinatie si numarul de coordinatie.

Avand in vedere ca in ambele cristale, tipul de anion este acelasi (ioni O²⁻), se poate arata dependenta pozitiilor centroizilor multipletelor ⁴F_{3/2} si ²P_{1/2} de numarul de coordinatie (NC) al

oxigenilor din prima vecinatate. In figura 5.1. se observa deplasarea centroizilor nivelelor $^4F_{3/2}$, $^2P_{1/2}$ ale Nd^{3+} spre valori mici de energie odata cu scaderea coordinatiei de O^{2-} din vecinatatea ionului Nd^{3+} in diverse matrici fata de nivelele ionului liber de Nd^{3+} [1].

- in $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$
 - Nd: ASL pentru parametrul de componitie x cuprins in domeniul $0 < x \leq 0.5$, centri C_1 si C_2 au aceeasi vecinatate ionica 12 O^{2-} .
 - Nd: LMA pentru parametrul de componitie $x \rightarrow 1$, centri I si II, au aceeasi vecinatate ionica 12 O^{2-} , ca si in cazul centrilor C_1 si C_2 ; pentru centrul III vecinatatea anionica poate fi mai mica decat 12 (pot exista vacante de O^{2-}), dar mai mare de 8 ca in cazul cristalelor YAG [2] sau GGG [3].
- in Sc_2O_3 , Y_2O_3 , ionul de Nd^{3+} (in pozitii C_2) are in prima vecinatate 6 O^{2-} .



b) distanțele cation – anion.

In cazul sesquioxizilor studiati, distantele mici dintre Nd^{3+} si cei 6 oxigeni din prima sfera anionica determina cresterea influentei gradului de covalenta asupra multipletelor $^{2S+1}L_J$ ai Nd^{3+} . Astfel, in Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 centroizii multipletelor $^4F_{3/2}$ ai Nd^{3+} sunt foarte coborati in energie. (tabelul 5.1). In comparatie cu Nd: Y_2O_3 (distante $Nd^{3+} – O^{2-}$ cuprinse intre 2.24 Å si 2.75 Å), in cazul Nd: Sc_2O_3 distantele mai mici $Nd^{3+} – O^{2-}$ (cuprinse intre 2.09 Å si 2.17 Å), determina pozitia mai joasa a centroidului multipletului $^4F_{3/2}$.

In cazul hexaaluminatilor $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$, distantele mari dintre Nd^{3+} si cei 12 oxigeni din prima sfera anionica (cuprinse intre 2.69 Å si 2.84 Å) indica un grad de covalenta mic,

ceea ce determina o valoare a centroidului multipletului $^4F_{3/2}$ mult mai apropiata de valoarea de ion liber (tabelul 5.1).

Cum gradul de covalenta defineste efectul nefelauxetic, putem spune ca efectul nefelauxetic este foarte puternic in sesquioxizi comparativ cu cristalele de tip hexaaluminat de strontiu si lantan.

Tabel 5.1. Dependența centroidului nivelului $^4F_{3/2}$ al Nd^{3+} în funcție de materialele gazda investigate.

	Sc_2O_3	Y_2O_3	$Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ (ASL)		Nd^{3+} ion liber [1]	
	NC = 6	NC = 6	NC = 12			
	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Sr^{2+}		
centroidul $^4F_{3/2}$ (cm^{-1})	10930	11022	11366	11375	11698,57	

5.2. Efecte de camp cristalin.

Investigatiile spectroscopice corelate cu datele structurale au evidențiat efecte de camp cristalin foarte diferite in cele doua sisteme studiate, hexaaluminati ($Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$) si sesquioxizi (Sc_2O_3 , Y_2O_3).

In $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$, cristal parțial dezordonat, principalele efecte de camp cristalin sunt date de O^{2-} din prima sferă anionica și de perturbările de camp cristalin induse de dezordonarea prin ocupare mixta a subretelelor cationice. Aceste perturbări conduc la modificări ale proprietăților spectrale ale ionului Nd^{3+} care pot fi utilizate pentru schimbarea sau ameliorarea caracteristicilor emisiei laser. Principala diferență dintre cei doi centri C_1 și C_2 ai Nd în ASL este legată de modul de compensare de sarcină. Centrul C_1 prezintă ioni perturbatori de Ln^{3+} (Nd^{3+} sau La^{3+}) în sferă de coordonată cea mai apropiată ($2d$) din jurul ionului de Nd^{3+} (Fig. 4.I.21 din subcap. 4.I) în timp ce pentru centrul C_2 nu există un astfel de ion perturbator (Fig. 4.I.22 din subcap. 4.I). Corelarea tipului anionilor din prima vecinătate a Nd cu numarul de coordonată, distanțele cation – anion, distanțele cation- cation din următoarele sfere apropiate (care sunt destul de mari), sugerează că efectele de camp cristalin asupra multipletelor $^{2S+1}L_J$ ai Nd sunt moderate în cristalele ASL: Nd.

In sesquioxizii de tipul Sc_2O_3 , Y_2O_3 , numarul de coordonată, distanțele cation – anion și distanțele cation- cation mici, sugerează efecte de camp cristalin puternice. În special în Sc_2O_3

distanța intre cationi si anioni are valoarea cea mai mica, prin urmare, in acest material au loc cele mai puternice interactii de camp cristalin din intreaga clasa a acestor materiale.

In tabelul 5.2 sunt prezentati principaliii factori structurali care induc importante efecte de camp cristalin in matricile studiate.

Tabel 5.2. Principaliii factori structurali care induc importante efecte de camp cristalin.

	Sc_2O_3	Y_2O_3	$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$
Tip Retea	Cubica	Cubica	Hexagonală
Simetria pozitiilor cationice	C_2	C_2	D_{3h}
Tipul de cation substituit	$\text{Nd}^{3+}/ \text{Sc}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}/ \text{Y}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}/ \text{La}^{3+}/ \text{Sr}^{2+}$
Raza ionica [4]	0.983 Å/ 0.75 Å	0.983 Å/ 0.9 Å	1.27 Å/ 1.32 Å/ 1.4 Å
Numarul de coordinatie (NC) (vecini O^{2-})	6	6	12
Distanta minima cation- -anion	2.09-2.17 Å	2.24-2.75 Å	2.69-2.84 Å
Distanta minima cation – cation (prima sfera)	4 - 3.26 Å	4 - 3.52 Å	6 - 5.56 Å
Distanta minima cation – cation (sferele 2, 3)	8 – 3.28 Å 6 – 3.72 Å	8 - 3.53 Å 6 - 4.00 Å	6 - 9.62 Å 6 - 11.4 Å

Cum a fost prezentat in capitolul 1, pentru compararea efectelor de camp cristalin in matrici si simetrii locale diferite, a fost introdus parametrul scalar N_v - o caracteristica a tariei campului cristalin pentru orice simetrie locala (Ec. 10, capitolul 1) [5]. Cu ajutorul parametrilor de camp cristalin B_q^k raportati in literatura pentru Nd^{3+} in pozitie C_2 in Y_2O_3 [6] si Nd^{3+} : ASL cu simetrie D_{3h} [7], a fost calculat parametrul N_v pentru $J = 9/2$ si $J = 3/2$. In figura 5.3 s-a reprezentat grafic despicarea maxima $\Delta E(J)$ masurata experimental in functie de parametrul N_v . Pentru comparatie, s-a introdus in grafic si Nd^{3+} : YAG [8] cu simetrie D_2 si Nd^{3+} : SrWO_4 [9] cu simetrie S_4 unde Nd^{3+} este in coordinatie cu 8 oxigeni in ambele cristale. O conditie importanta este ca in calculul parametrului N_v sa se tina cont de regula de selectie $2J \geq k$. Prin urmare, pentru ionul de Nd^{3+} despicarea maxima $\Delta E(J)$ pentru $J=9/2$ se compara parametrul N_v calculat cu toti parametrii B_q^k , in timp ce pentru $J=3/2$, intra in calcul doar parametrii B_q^k cu $k = 2$ care dau despicarea acestui multiplet. Pentru ambii multipleti se observa o dependenta lineară cu pante diferite.

Utilizand aceste curbe se pot estima parametrii N_v pentru nivelele ${}^4\text{I}_{9/2}$ (3950 cm^{-1}) si ${}^4\text{F}_{3/2}$ (2110 cm^{-1}) ale Nd^{3+} in Sc_2O_3 , pentru care nu au fost inca raportati parametrii de camp cristalin B_q^k .

Se observa ca in cazul sesquioxizilor Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 campul cristalin este puternic iar in cazul Nd: ASL campul cristalin este moderat.

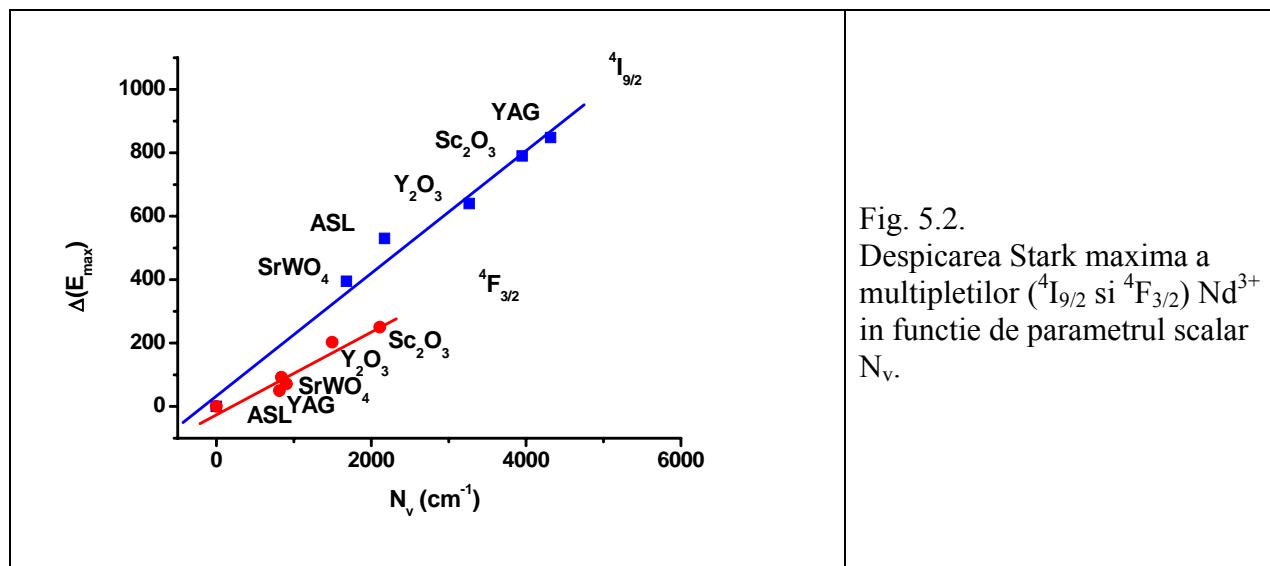


Fig. 5.2.
Despicarea Stark maxima a multipletilor (${}^4\text{I}_{9/2}$ si ${}^4\text{F}_{3/2}$) Nd^{3+} in functie de parametrul scalar N_v .

5.3. Efecte de structura in transferul de energie.

Una dintre proprietatile cristalografice ce influenteaza in mod direct transferul de energie intre ionii RE dopati in diferite sisteme gazda este densitatea cationica a sistemului respectiv. Densitatile cationice foarte mari in Y_2O_3 ($268.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [10] si Sc_2O_3 ($335.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [10] in comparatie cu $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($\sim 3.38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [11], precum si distantele mici donor-acceptor si impachetarea buna a acceptorilor in jurul donorilor recomanda aceste sisteme sesquioxidice (Y_2O_3 si Sc_2O_3) ca fiind foarte eficiente pentru transferul de energie.

Cinetica emisiei nivelului ${}^4\text{F}_{3/2}$ pentru Nd: Sc_2O_3 (Fig. 4.I.43) si Nd: Y_2O_3 (Fig. 4.I.39) din subcapitolul 4.I, arata o dependenta puternica de concentratie ceea ce determina extinctia emisiei si sugeraza prezena transferului de energie in interiorul ansamblului de ioni. Acest comportament este cauzat de interactiile mixte intre ionii Nd, care contin contributii ale cuplajului la distanta scurta, cel mai probabil interactii de superschimb, care domina cinetica din cadrul perechilor invecinate de Nd, si interactii de tip dipol-dipol electric. Valorile estimate pentru microparametrii de transfer pentru interactia de dipol-dipol electric au fost calculati cu Ec. (28) (capitolul 1) din datele experimentale iar valorile obtinute sunt $C_{DA}^{Sc_2O_3} \cong 6.7 \times 10^{-39} \text{ s}^{-1} \text{cm}^6$ si $C_{DA}^{Y_2O_3} \cong 3.7 \times 10^{-39} \text{ s}^{-1} \text{cm}^6$ iar rata de interactie pe distanta scurta a fost estimata ca fiind $W > 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Cinetica emisiei nivelului $^4F_{3/2}$ (Fig. 4.I.20 din subcapitolul 4.I) pentru cei doi centri C_1 si C_2 ai Nd in $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$, cu $y = 0.05 \div 0.15$, depinde de parametrul y (concentratia de Nd) dar si de parametrul de componitie x . Pentru fiecare parametru y , cinetica centrului C_1 este mult mai rapida decat cinetica centrului C_2 in primele ~ 200 μs , dupa care dezexcitarea este similara. Acest comportament este compatibil cu modelul structural descris in subcapitolul 4.I in care cele mai apropiate perechi de ioni de Nd sunt posibile doar pentru centrul C_1 (diferenta dintre cineticile de emisie ale celor doi centri se datoreaza prezentei perechilor Nd^{3+} numai in centrul C_1). Analiza cinematicii emisiei arata ca interactia ion-ion responsabila pentru transferul de energie este dipolară avand un microparametru de transfer, calculat cu ec. (28) (capitolul 1) din datele experimentale $C_{DA} \sim 3 \times 10^{-40}$ $s^{-1}cm^6$, care determina o rata de $W_1 \sim 10^4$ s^{-1} . Distanta mare $Sr^{2+} - Sr^{2+}$ (5.56 \AA) nu permite interactie de superschimb.

Concluzii

Datorita structurii cristalului $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$, atat efectele statice (interactia cu campul cristalin, efectul nefelauxetic) cat si efectele de transfer de energie sunt slabe. Pozitia inalta a nivelului $^4\text{F}_{3/2}$ cat si despicarea moderata a nivelului fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ recomanda cristalul $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_y\text{La}_{x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ ca material laser pentru obtinerea emisiei laser in quasi-trei nivele la lungimi de unda scurta (Fig.5.4). Rezultatele obtinute pe acest cristal (emisie laser la 900 nm [12]) confirmă acest lucru.

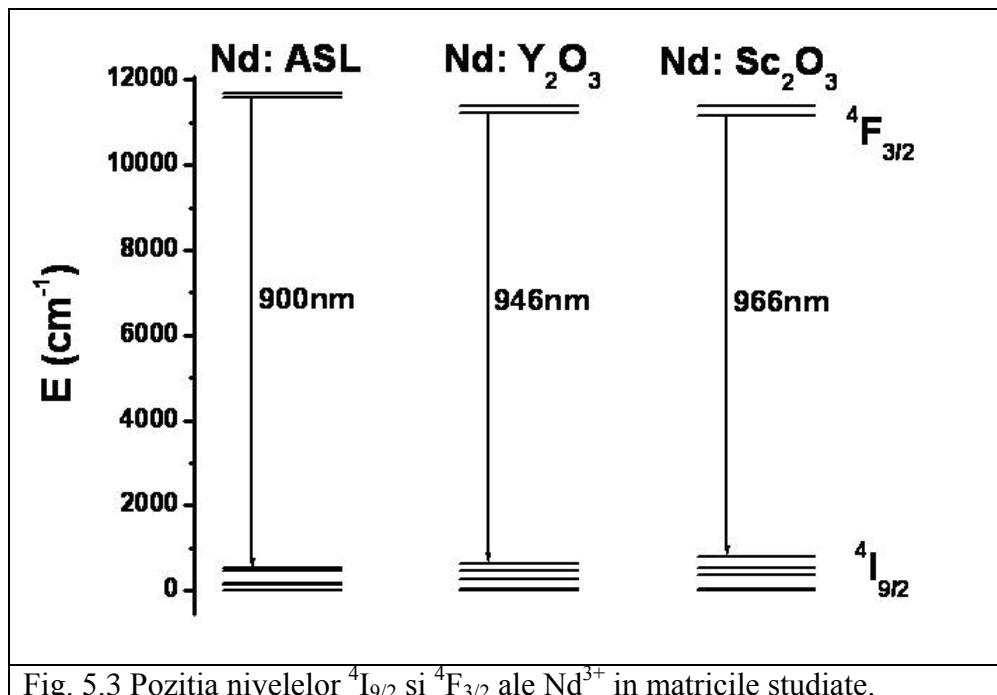


Fig. 5.3 Pozitia nivelerelor $^4\text{I}_{9/2}$ si $^4\text{F}_{3/2}$ ale Nd^{3+} in matricile studiate.

Densitatea cationica foarte mare in sesquioxizii cubici Sc_2O_3 , Y_2O_3 si numarul vecinilor din prima sfera de coordinatie a Nd (doar 6 oxigeni), conduc la efecte statice si dinamice si de transfer de energie foarte puternice in aceste materiale. Pozitia joasa a nivelului $^4\text{F}_{3/2}$ si despicarea mare a nivelului fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ permit obtinerea emisiei laser in quasi-trei nivele la lungimi de unda mari, obtinandu-se emisie laser la 946 nm pentru Nd in Y_2O_3 si la 966 nm pentru Nd in Sc_2O_3 [13] (Fig. 5.4). Toate acestea indica faptul ca ceramicile transparente de tipul Sc_2O_3 , Y_2O_3 simplu dopate sau co – dopate cu RE sunt candidati foarte buni pentru imbunatatirea emisiei laser in sisteme bazate pe transfer de energie sau pentru noi scheme de emisie laser.

Referinte

- [1]. J. F. Wyart, A. Meftah, A. Bachelier, J. Sinzelle, W. L. Tchang-Brillet, N. Champion, N. Spewctor, J. Sugar, "Energy levels of $4f^3$ in the Nd^{3+} free ion from emission spectra", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, L77, (2006).
- [2]. G. W. Burdick, C. K. Jayasankar, F. S. Richardson, M. F. Reid, "Energy-level and line-strength analysis of optical transitions between Stark levels in $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ ", *Phys. Rev. B*, **50**, 16309, (1994).
- [3]. T. H. Allik, C. A. Morrison, J. B. Gruber, M. R. Kokta, "Crystallography, spectroscopic analysis, and lasing properties of $Nd^{3+}: Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ ", *Phys. Rev. B*, **41**, 21, (1990).
- [4]. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica*, **A32**, 751, (1976).
- [5]. F. Auzel, "L'auto-extinction de Nd^{3+} : Son mecanisme fondamental et un criterie predictif simple pour les materiaux minilaser", *Materials Research Bulletin*, **14**, 223, (1979).
- [6]. M. Faucher, D. Garcia, O. K. Moune, "Crystal field effects in rare earth compounds: Influence of second nearest neighbours", *J. Luminescence*, **51**, 341, (1992).
- [7]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka and E. Antic - Fidancev, "Disorder effects in Nd^{3+} doped strontium lanthanum aluminate laser crystals", *J. Phys. Cond. Matter*, **18**, 597, (2006).
- [8]. C. A. Morrison, D. E. Wortman, N. Karayianis, "Crystal-field parameters for triply-ionized lanthanides in yttrium aluminium garnet", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, L191, (1976).
- [9]. J. D. Fan, H. J. Zhang, J. Y. Wang, M. H. Jiang, R. I. Boughton, D. G. Ran, S. Q. Sun, H. R. Xia "Growth and thermal properties of $SrWO_4$ single crystal", *J. Appl. Phys.*, **100**, 063513, (2006).
- [10]. V. Peters, "Growth and Spectroscopy of Ytterbium-Doped Sesquioxides", Dissertation thesis, Institute of Laser-Physics, University of Hamburg, Germany, (2001).
- [11]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, P. Ascheoung, "Spectroscopic and structural properties of Nd^{3+} doped Strontium Lanthanum Aluminate laser crystals", *J. Appl. Phys.*, **96** (6), 3057, (2004).
- [12]. G. Aka, E. Reino, D. Vivien, F. Balembois, P. Georges, B. Ferrand, "Laser emission of Nd: ASL at 900 nm", *Advanced Solid-State Lasers Proceedings*, **68**, 329, (2003).
- [13]. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber, "Czochralski growth and laser parameters of RE^{3+} -doped Y_2O_3 and Sc_2O_3 ", *Ceramics International*, **26**, 589, (2000).

Capitolul 6. Concluzii si perspective.

Studiile efectuate in cadrul prezentei teze s-au axat in principal pe investigatii spectroscopice de inalta rezolutie in doua tipuri de materiale active laser:

- hexaaluminatii de strontiu si lantan dopati cu ioni Nd^{3+} ($Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$)
- sesquioxizii cubici Y_2O_3 si Sc_2O_3 sub forma de ceramici transparente policristaline, dopati cu ioni de pamanturi rare (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}).

In prima parte a tezei cercetarile au vizat efectele de componitie si structura in emisia ionului Nd^{3+} in monocristalele $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ si in ceramicile transparente Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 , tratand fiecare compus in parte din punct de vedere structural si spectroscopic.

Studiile asupra monocristalelor $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ au cuprins:

- cresteri de cristale Nd: ASL cu diferite componitii in domeniul $0.01 \leq x \leq 1$ si $y \leq x$ (cristalele investigate au fost obtinute in laboratorul ECS – Bucuresti, Romania si in laboratorul LCMCP- Paris, Franta);
- caracterizarea structurala a cristalelor obtinute prin de difractie de raze X (masuratorile de difractie de raze X au fost efectuate in laboratoarele ECS si LCMCP);
- investigatii spectroscopice de inalta rezolutie la diferite temperaturi: absorbtie, emisie, polarizare, cinetica emisiei;
- analiza datelor obtinute, modelari structurale si stabilirea componitiilor optime pentru realizarea de laseri cu mediu activ Nd: ASL;

Analiza spectrelor optice ale Nd: ASL a evideniat diferente semnificative intre spectrele Nd^{3+} in cristalele $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu valori mici ale parametrului x ($x \leq 0.5$) si spectrele Nd^{3+} corespunzatoare cristalelor cu valori mari ale parametrului compozitional x ($x > 0.8$).

In cazul cristalelor $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x \leq 0.5$ s-a evideniat pentru prima data existenta a doi centri structurali, C_1 si C_2 , dependenti de componitie (in special de parametrul x) si au fost elaborate modele structurale pentru acesti centri pe baza corelarii datelor spectrale cu structura cristalelor.

Rezultatele obtinute au demonstrat ca hexaaluminatii $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu parametru compozitional $x \sim 0.4$ (centrul C_1 dominant), permit construirea unor laseri cu solid pompati cu diode laser, cu generare redusa de caldura si emisie foarte eficienta in quasi-trei nivele la ~ 900 nm, oferind

mari perspective privind obtinerea de radiatie laser in albastru (~ 450 nm) prin procese de dublare a frecventei in cristale nelineare adegvate.

In cazul cristalelor $Sr_{1-x}Nd_yLa_{x-y}Mg_xAl_{12-x}O_{19}$ cu $x > 0.8$ a fost pusa in evidenta existenta a trei centri structurali (I, II, III), iar din analiza datelor spectrale s-a concluzionat ca aceste compositii sunt mai putin favorabile obtinerii emisiei laser la 900 nm.

Ceramicele transparente policristaline Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 investigate au fost obtinute in cadrul unei colaborari internationale cu Fine Ceramics Center – Nagoya, Japonia. Pentru acestea s-a fost realizat o analiza a spectrelor optice (absorbtie, emisie, cinetica emisiei) in functie de concentratia ionilor Nd^{3+} . Rezultatele obtinute din spectrele de absorbtie demonstreaza ca liniile principale ale ionilor Nd^{3+} dopati in ceramicele transparente Y_2O_3 si Sc_2O_3 sunt identice cu cele ale ionilor Nd^{3+} dopati in monocristale de acelasi tip. Totodata au fost puse in evidenta pentru prima data perechile Nd-Nd in ceramicele Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 . Absenta altor sateliti structurali (in afara celor corespunzatori perechilor Nd – Nd), arata ca in reteaua cristalina a granulelor ceramice nu exista defecte structurale, iar distributia ionilor Nd^{3+} in pozitile disponibile din retea este intamplatoare. Ansamblul investigatiilor realizeate a aratat ca fata de monocristalele obtinute din topitura, ceramicile transparente Y_2O_3 si Sc_2O_3 pot incorpora concentratii mari de ioni Nd^{3+} , cu distributie foarte uniforma a acestora, ceea ce demonstreaza ca ceramicele transparente Nd: Y_2O_3 si Nd: Sc_2O_3 , pot fi inlocuitori ai monocristalelor pentru constructia de laseri cu mediu activ solid. Pozitia joasa a nivelului $^4F_{3/2}$ si despicarea mare a nivelului fundamental $^4I_{9/2}$ permit obtinerea emisiei laser in quasi-trei nivele la 946 nm pentru Nd in Y_2O_3 si la 966 nm pentru Nd in Sc_2O_3 .

In partea a doua a tezei au fost investigate ceramicile transparente Sc_2O_3 simplu dopate cu ionii de pamanturi rare Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} si Er^{3+} , nestudiate pana in prezent. In cazul ionilor Pr^{3+} , Ho^{3+} si Tm^{3+} cercetarile efectuate au avut un caracter explorator. Spectrele optice de inalta rezolutie inregistrate au aratat ca:

- tranzitiile investigate prezinta linii corespunzatoare ionilor RE $^{3+}$ (Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) situati in pozitia cu simetrie joasa C_2 (in datele preliminare obtinute nu au fost observati centri structurali corespunzatori centrului de simetrie C_{3i} sau alte linii aditionale);
- nivelele Stark determinate sunt asemanatoare ca pozitie cu cele din schemele de nivele partiale raportate pe monocristale.

In cazul ceramicilor Er: Sc_2O_3 a fost realizat un studiu detaliat, urmarindu-se posibile modificari spectrale induse de structura policristalina a materialului ceramic. Analiza spectrele de

absorbtie si emisie a permis obtinerea unei scheme de nivele imbunatatita pentru ionul Er^{3+} pozitionat in centrul de simetrie joasa C_2 . Pe baza spectrelor de absorbtie la temperatura camerei s-au calculat parametrii fenomenologici Judd – Ofelt cu ajutorul carora au fost determinate marimi de interes spectroscopic si laser: probabilitatea de emisie spontana pentru tranzitii de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$), timpul de viata radiativ (τ_r) si rapoartele de ramificare ale fluorescentei ($\beta_{JJ'}$) pentru diferite nivele ale ionului Er in Sc_2O_3 ceramic . Au fost estimate sectiunile eficace de emisie pentru diferite lungimi de unda, precum si sectiunea eficace de castig la $1.53 \mu\text{m}$ pentru tranzitia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. De asemenea, s-a studiat cinetica luminescentei pentru diverse nivele ale ionului Er^{3+} la diferite concentratii si procesele de transfer care apar odata cu cresterea concentratiei de dopant. Toate aceste rezultate sugereaza ca ceramicile transparente Er: Sc_2O_3 ar putea fi un material laser promitor in domeniul $1.53 \mu\text{m}$.

Vor fi continue cercetarile asupra ceramicilor transparente de Sc_2O_3 simplu dopate cu ioni Pr^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} si co-dopate, precum si cu alti ioni din seria lantanidelor. Se vor studia varietatea, structura si distributia diferitilor centri formati de ionii de pamanturi rare cu raza ionica mare in ceramici cu constanta de retea mica, in functie de dimensiunile granulelor ceramice, concentratia de ioni activi, etc. Se va urmari caracterizarea spectroscopica (nivele de energie, intensitati ale liniilor de absorbtie si emisie, procese de dezexcitare) a ionilor RE^{3+} in Sc_2O_3 . De asemenea, vor fi investigate interactiile intre ionii activi si procesele de transfer de energie intre ionii activi de specii identice sau diferite. Se vor investiga posibilitatile de realizare de noi sisteme active laser eficiente prin procese de transfer de energie intre ioni de specii diferite, procese de conversie superioara, etc.

Lista de lucrari a autorului

1. Lucrari publicate in reviste cotate ISI.

15. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, E. Osiac,” Upconversion emission of RE³⁺ in Sc₂O₃ ceramic under 800 nm pumping”, Optical Materials, *In Press, Corrected Proof, Available online 18 April 2008*, doi:10.1016/j.optmat.2008.02.008
14. **C. Gheorghe**, S. Georgescu, V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, “Absorption intensities and emission cross section of Er³⁺ in Sc₂O₃ transparent ceramics,” J. Appl. Phys., **103** (7), 083116 (2008).
13. **C. Gheorghe**, S. Georgescu, V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, Judd Ofelt analysis of the Er³⁺ (4f¹¹) absorption intensities in Er³⁺- Sc₂O₃,” Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **10** (2), 359-362 (2008).
12. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, “Excited state dynamics of Er³⁺ in Sc₂O₃ ceramic,” J. Luminescence, **128** (5-6), 918-920 (2008).
11. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, G. Aka and D. Vivien, “Cationic disorder effects in complex oxide laser materials and phosphors”, Optical Materials, **30**, 1677-1681 (2008).
10. V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, “Spectroscopic characteristics of Tm³⁺ in Tm and Tm, Nd, Yb: Sc₂O₃ ceramic,” J. Luminescence, **128** (5-6), 901-904 (2008).
9. V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, “Comparative high resolution spectroscopy and emission dynamics of Nd-doped GSGG crystals and ceramics,” J. Luminescence, **128** (5-6), 885-887 (2008).
8. **C. Gheorghe**, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, A. Achim, D. Vivien, G. Aka, “Comparative study of spectroscopic behavior of Nd³⁺ in magnetoplumbite type laser crystals”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **9** (5), 1281-1285, (2007).
7. V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, G. Aka, D. Vivien, “Composition dependence of Pr³⁺ spectral characteristics in strontium lanthanum aluminate crystals,” Optical Materials, **30** (1), 164-167 (2007).
6. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka and E. Antic - Fidancev, “Disorder effects in Nd³⁺ doped strontium lanthanum aluminate laser crystals,” J. Phys. Cond. Matter, **18** (2), 597-611 (2006).
5. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, G. Aka, “Polarization effects of Nd³⁺ spectra in strontium hexa-aluminates,” Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8** (1), 86-90 (2006).
4. L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Achim, G. Aka, C. Varona, “Growth and characterization of Nd³⁺ doped strontium hexa - aluminates single crystals,” Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **8** (1), 82-85 (2006).

3. L. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, C. Varona, P. Loiseau, G. Aka, D. Vivien, B. Ferrand, "Czochralski Growth and Characterization of Neodymium Doped Strontium-Lanthanum Aluminate (ASL:Nd) Single Crystals," Journal of Crystal Growth, 277 (1-4), 410-415 (2005).
2. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, D. Vivien, G. Aka, P. Ascheoung, "Spectroscopic and structural properties of Nd³⁺ doped Strontium Lanthanum Aluminate laser crystals," Journal Appl. Phys., **96** (6), 3057-3064 (2004).
1. A. Lupei, V. Lupei, T. Taira, A. Ikesue, **C. Gheorghe**, "Energy transfer processes of Nd³⁺ in Y₂O₃ ceramic," J. Luminescence, **102-103**, 72-76 (2003).

2. Lucrari prezentate la conferinte internationale si publicate in proceedings.

7. V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, A. Stefan, V. Ciupina, A. Prodan "Spectroscopic characteristics of RE³⁺: Sc₂O₃ ceramics," 8th Conference on Optics, Sibiu, ROMANIA, SEP 04-07, 2006; Proc. SPIE, Vol. **6785**, 67850C (2007).
6. V. Lupei, A. Lupei, **C. Gheorghe**, A. Ikesue, "Spectroscopic characterization of ceramic laser materials for high-performance solid-state lasers", Conference on Laser Source Technology for Defense and Security, Orissa, Florida, Apr. 09-10, 2007; Proc. SPIE, Vol. **6552**, 65521D (2007).
5. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, E. Antic-Vidancev, D. Vivien, G. Aka, "Spectroscopic Bases for Optimisation of 900 nm Laser Emission of Nd³⁺ in Strontium Lanthanum Aluminate", International Conference on Lasers, Applications and Technologies, St Petersburg, Russia, May 11-15, 2005; Proc. SPIE, vol. **6054**, 60540F (2006).
4. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, D. Vivien, and G. Aka, "Cationic Distribution and Spectral Properties of Nd³⁺ in Hexa-aluminate LaserCrystals.," in Advanced Solid-State Photonics (TOPS), C. Denman and I. Sorokina, eds., Vol. **98** of OSA Trends in Optics and Photonics (Optical Society of America, 2005), paper 52.
3. A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, "Spectroscopic investigation of Nd³⁺ in ASL", Int. Conf. on Defects in Insulating Materials, Riga 11-16 Iulie 2004. Phys. Status Solidi (c) - Conferences and Critical Reviews, **2** (1), 276-279 (2005).
2. D. Vivien, G. Aka, A. Lupei, V. Lupei, **C. Gheorghe**, "High resolution investigation of Nd³⁺ doped strontium lanthanum aluminate", 7th Conference on Optics (ROMOPTO 2003) Constanta, Romania, Sept. 08-11, 2003; Proc. SPIE, vol **5581**, 287-291 (2004).
1. A. Lupei, E. Antic-Fidancev, G. Aka, D. Vivien, L. Gheorghe, **C. Gheorghe**, "Spectral and structural studies of activated oxaborates RCOB crystals for self non-linear laser processes," 7th Conference on Optics (ROMOPTO 2003) Constanta, Romania, Sept. 08-11, 2003; Proc. SPIE, vol **5581**, 114-122, (2004).

3. Lucrari prezentate la conferinte internationale.

12. C. Gheorghe, V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, "Judd-Ofelt analysis of the Ho³⁺ doped Sc₂O₃ transparent ceramics", The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08), 7-11 July, 2008, Lyon, Franta
11. L. Gheorghe, A. Achim, V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, C. Stoicescu "Growth and spectral characterization of SrWO₄: Nd³⁺ nonlinear Raman active crystal", INDLAS' 2007, 23-25 Mai, Bran, Romania.
10. V Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, G. Boulon, A. Jouini, A. Ikesue, "Single Ion and Cooperative Optical Processes in Yb-Doped Sc₂O₃ Transparent Ceramics", Frontiers in Optics-Laser Science, FiO-LS 06- Rochester- USA Oct 2006, Paper 1032.
9. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Spectroscopic and Energy Transfer Properties of Rare Earth Doped Sc₂O₃ Transparent Ceramics", Frontiers in Optics-Laser Science, FiO-LS 06- Rochester- USA Oct 2006, Paper 1039.
8. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, G. Aka, D. Vivien, "Structural disorder and energy transfer in Pr³⁺ strontium lanthanum aluminate crystals", Int. Conf Inorg. Mat. Ljubljana,-Slovenia, Sept. 2006.
7. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Rare earth doped Sc₂O₃ ceramics as potential laser materials", Int. Conf. Inorg. Materials, Ljubljana, Slovenia, Sept. 2006.
6. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, "RE³⁺ doped Sc₂O₃ ceramics as potential energy transfer driven laser materials", International conference on f-elements, 6th ICFE 06-Wroclaw-Poland, Sept. 2006.
5. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, A.Ikesue, "Energy transfer in rare earth-doped Sc₂O₃ ceramic laser materials", ISLNOM 4, Conf. Int., 26-30 Iunie 2006, Praga, Republica Cehia.
4. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, D. Vivien, G. Aka, "Structural models for Nd³⁺ centers in hexaaluminates", ISLNOM 4, Conf. Int., 26-30 Iunie 2006, Praga, Republica Cehia.
3. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, D. Vivien, and G. Aka, "Cationic Distribution and Spectral Properties of Nd³⁺ in Hexa-Aluminate Laser Crystals," in Advanced Solid-State Photonics, Technical Digest (Optical Society of America, 2005), paper TuB6.
2. V. Lupei, A. Lupei, C.Gheorghe, L.Gheorghe, G.Aka, D.Vivien, "Structural properties of Pr activated strontium aluminate quantum cutting phosphors", Conference on Advanced Optical Materials,Tucson-SUA (2005).
1. A. Lupei, E. Antic-Fidancev, L. Gheorghe, C. Gheorghe, "Growth and spectroscopic investigation of Eu³⁺ in YCOB", 7th Conference on Optics (ROMOPTO 2003) Constanta, Romania, Sept. 08-11, 2003.