



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

Ștefania HĂU

**INVESTIGAREA EMISIEI ÎN DOMENIUL VIZIBIL A IONILOR DE PĂMÂNTURI
RARE ÎN MONOCRISTALE ȘI CERAMICI POLICRISTALINE**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific

CS.I Dr. Vasile - Șerban GEORGESCU

București, 2018

Universitatea BUCUREȘTI

Către_____

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 15.11.2018 ora 11 în Amfiteatrul A4 din cadrul Facultății de Fizică, Măgurele, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**INVESTIGAREA EMISIEI ÎN DOMENIUL VIZIBIL A IONILOR DE PĂMÂNTURI
RARE ÎN MONOCRISTLE ȘI CRAMICI POLICRISTALINE**

Elaborată de Drd. HĂU (FLOREA) Ștefania

în vederea acordării titlului științific de DOCTOR în FIZICĂ

cu următoarea comisie:

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

Conducător Științific: CS I, Dr. Vasile-Șerban GEORGESCU
Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației

Referenți: Conf. Univ. Dr. Ciceron BERBECARU,
Univ. București, Facultatea de Fizică

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

CS II, Dr. Cristina GHEORGHE,
Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației

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

CUPRINS

Introducere	3
Capitolul I. Noțiuni fundamentale despre ionii de pământuri rare (RE^{3+})	4
Ionii RE^{3+} selectați.....	5
Ionul Pr^{3+}	5
Ionul Sm^{3+}	5
Ionul Dy^{3+}	6
Capitolul II. Materiale cristaline: monocristale și ceramici policristaline	7
Materiale cristaline.....	7
Monocristale (obținere).....	7
Ceramici policristaline.....	7
Materiale gazdă de tip $Ca_3(Nb,Ga)_5O_{12}$ - CNGG și $Ca_3(Li,Nb,Ga)_5O_{12}$ - CLNGG dopate cu ioni RE^{3+}	7
Capitolul III. Metode de investigare a materialelor selectate	8
Capitolul IV. Materialele laser CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+}, Dy^{3+}, Pr^{3+}	8
Monocristale laser CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}	9
Proprietăți optice ale ionilor Sm^{3+} dopați în monocristalele CNGG și CLNGG.....	10
Spectre de absorbție și intensități de tranziție.....	10
Spectre de emisie.....	11
Cinetica emisiei ionilor Sm^{3+}	14
Proprietăți optice ale ionilor Dy^{3+} în monocristale CNGG și CLNGG.....	15
Spectre de absorbție și intensități de tranziție.....	15
Spectre de excitație și emisie.....	16
Cinetica emisiei ionilor Dy^{3+}	19
Proprietăți optice ale ionilor Pr^{3+} în monocristale CNGG și CLNGG.....	20
Spectre de absorbție și intensități de tranziție.....	20
Spectre de excitație și emisie.....	23
Cinetica emisiei ionilor Pr^{3+}	25
Ceramici policristaline CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}	26
Investigații spectroscopice.....	27
Capitolul V. Ceramici policristaline $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ - YS_xAG dopate cu ioni Sm^{3+}	28
Spectre de absorbție.....	28
Spectre de emisie.....	29
Cinetica emisiei ionilor Sm^{3+}	31
Capitolul VI. Corelare structură- proprietăți- funcționalitate	32
Capitolul VII. Concluzii generale și perspective	34
Anexa Lista de publicații a autorului	36

Introducere

Dezvoltarea de noi materiale laser sau perfecționarea celor existente pe baza unor concepții noi, reprezintă una dintre direcțiile de cercetare mondiale actuale importante care vizează obținerea de radiații laser la noi lungimi de undă în domeniul vizibil, atât prin procese de emisie laser directă cât și prin procese nelineare de modificare a frecvenței de emisie eficientă în infraroșu apropiat a laserelor cu solid, ca soluție alternativă.

Laserele cu solid se bazează pe proprietățile de absorbție și emisie ale ionilor activi dopați în medii solide transparente pentru radiația de pompaj și de emisie. Mediul gazdă acționează asupra proprietăților cuantice ale ionilor dopanți prin modificarea interacției interelectronice și prin introducerea unor moduri suplimentare de dezexcitare ca urmare a interacțiilor cu vibrațiile rețelei. Materialele laser cu solid pot fi monocristale, sticle sau materiale policristaline ceramice.

O categorie importantă de lasere cu solid se bazează pe ionii activi din grupa pământurilor rare (RE^{3+}), din seria lantanidelor. Atunci când un ion RE^{3+} este încorporat într-o matrice, interacția statică dintre ionul dopant și vecinii săi influențează atât structura nivelurilor de energie ale ionului liber cât și probabilitățile de tranziții optice. Principalii factori care influențează structura energetică a ionului RE^{3+} sunt efectul nefelauxetic (expansiunea norului electronic) și interacțiunea cu câmpul cristalin.

Benzile de absorbție relativ înguste ale ionilor activi RE^{3+} (~1 nm) limitează eficiența pompajului cu diode laser, a căror lărgime a benzilor de emisie este de peste 2 nm și impun măsuri severe privind stabilizarea termică a acestora. Pentru a avea un transfer eficient de la dioda laser la ionul activ, este necesară o cât mai bună suprapunere a benzii de emisie a diodei cu banda de absorbție a ionului activ. Astfel, trebuie găsite soluții pentru lărgirea benzilor de absorbție ale ionilor activi RE^{3+} dopați în materiale gazdă de tip monocristal sau ceramică policristalină. În acest scop, una dintre soluții este utilizarea unor materiale gazdă cu structură parțial dezordonată indusă de ocuparea mixtă cu diferite specii de ioni (cu rază ionică sau sarcină electrică diferită) a subrețelelor cationice ale materialului gazdă. În urma acestei dezordonări structurale, apar modificări ale proprietăților spectrale ale ionului activ dopat în astfel de sisteme gazdă (prin perturbații locale ale câmpului cristalin asupra ionului activ).

Materialele cu structură parțial dezordonată reprezintă o soluție foarte investigată în prezent, utilizată pentru creșterea eficienței pompajului cu diode laser sau pentru asigurarea de condiții pentru emisie acordabilă sau în pulsuri foarte scurte. Astfel de sisteme laser păstrează avantajul cristalelor în raport cu sticlele (proprietăți termice și mecanice bune etc.), asigură benzi largi de absorbție în domeniul de emisie al diodelor, acomodând inclusiv deplasările termice ale lungimilor de undă de emisie ale acestora și permit, în anumite limite, controlul caracteristicilor spectrale ale ionului activ.

Materialele laser vizate în cadrul prezentei teze de doctorat, sunt oxizi complecși cu simetrie cubică de tip granat $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ dopați cu ioni RE^{3+} , cu emisie în domeniul spectral vizibil. Concret, investigațiile se vor concentra pe materiale gazdă cu dezordine intrinsecă de tip granat de calciu-niobiu-galiu - $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (CNGG) și calciu-litiu-niobiu-galiu - $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (CLNGG) sub formă de monocristale și ceramici policristaline, ca materiale alternative, dopate cu ioni RE^{3+} cu emisie în domeniul vizibil.

Până în prezent, au fost investigate monocristale și ceramici de tip CNGG și CLNGG dopate cu diferiți ioni de pământuri rare, cum sunt: Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} .

În ultimii ani, interesul pentru ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} , cu emisie directă în domeniul vizibil, a crescut o dată cu dezvoltarea diodelor laser de tip GaN și InGaN cu emisie în domeniul albastru-violet respectiv UV apropiat, diode care oferă posibilitatea de a excita eficient emisia acestor ioni, chiar și la concentrații mici de ioni dopanți. Principalele criterii de selecție a ionilor RE^{3+} sunt structura nivelurilor de energie și probabilitățile de tranziție. Dopanți în materiale gazdă cristaline, ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} prezintă secțiuni eficace de ordinul 10^{-20} cm^2 , care permit o absorbție eficientă a radiației de pompaj și praguri laser reduse.

Analiza stadiului actual al cercetărilor în domeniul materialelor gazdă cu dezordine intrinsecă CNGG și CLNGG, a ionilor dopanți RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Pr}$, Sm , Dy) selectați, asociate cu dezvoltarea recentă a diodelor laser în UV/VIZ, evidențiază potențialul puternic al materialelor CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} ($\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$) de a fi utilizate ca noi materiale laser cu emisie eficientă în domeniul spectral vizibil. Până în prezent, la nivel internațional, monocristalele sau ceramicile policristaline CNGG și CLNGG dopate cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} , sau Dy^{3+} *nu au fost investigate*. Singurele cercetări asupra acestor materiale au fost efectuate în cadrul proiectului de cercetare PN-II-RU-TE-2014-4-2443, contract 208/01.10.2015, cu titlul "*Materiale monocristaline și ceramici policristaline alternative pentru laseri în vizibil*", proiect din a cărui echipa de cercetare am făcut parte ca doctorand.

Teza de doctorat este structurată după cum urmează:

- în Capitolul I sunt prezentate noțiuni fundamentale despre ioni de pământuri rare și ioni RE^{3+} selectați în vederea obținerii de emisie laser în vizibil;
- în Capitolul II sunt prezentate materialele gazdă selectate (CNGG și CLNGG) și tehnicile de obținere ale acestora;
- în Capitolul III sunt descrise metodele de investigare și montajele experimentale utilizate;
- în Capitolul IV sunt expuse rezultatele originale obținute pe monocristale și ceramici policristaline $\text{RE}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}:\text{CLNGG}$;
- în Capitolul V sunt prezentate rezultatele originale obținute și pe alte ceramici policristaline de tip granat ($\text{Sm}:\text{YSAG}$ - granatul de ytriu și scandiu) dopate cu ioni Sm^{3+} ;
- în Capitolul VI este prezentată corelația structură-proprietăți-funcționalitate în materialele studiate;
- capitolul VII conține concluziile generale și perspective.

În Anexă este prezentată lista de lucrări a autorului. Fiecare capitol conține bibliografia aferentă.

Capitolul I. Noțiuni fundamentale despre ionii trivalenți de pământuri rare (RE³⁺)

În acest capitol sunt prezentate principalele caracteristici ale ionilor trivalenți de pământuri rare – lantanide (RE³⁺), calculul nivelelor de energie ale ionilor trivalenți RE³⁺ și a intensităților tranzițiilor *f-f* (intraconfiguraționale) ale ionilor RE³⁺ dopați într-o matrice cristalină.

Tabelul 1. Configurațiile electronice

Număr atomic	Element (Simbol)	Configurația electronică a atomului	Configurația electronică a ionului
59	Praseodimiu (Pr)	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³
62	Samariu (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
66	Dysprosiu (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹

Ionii RE³⁺ selectați

Principalele criterii de selecție a ionilor activi laser sunt: structura nivelurilor de energie și probabilitățile de tranziție. Structurile nivelurilor de energie ale câtorva ioni RE³⁺ permit tranziții corespunzătoare lungimilor de undă în domeniul vizibil. Dopați în materiale gazdă cristaline, unii dintre acești ioni RE³⁺ prezintă secțiuni eficace de ordinul 10⁻²⁰ cm², care permit o absorbție eficientă a radiației de pompaj și praguri laser reduse. În consecință, pe baza acestor principale caracteristici necesare, ionii Pr³⁺, Sm³⁺ și Dy³⁺ au fost selectați ca ioni dopanți pentru materialele gazdă de tip Ca₃(Nb,Ga)₂Ga₃O₁₂ - CNGG și Ca₃(Li,Nb,Ga)₂Ga₃O₁₂ - CLNGG.

Ionul Pr³⁺

Printre ionii de pământuri rare, ionul Pr³⁺ este deosebit de atractiv datorită tranzițiilor de absorbție puternice și tranzițiilor de fluorescență provenite din multipleții strâns grupați ³P₀, ³P₁, ³P₂ și ¹I₆. Cele mai importante tranziții laser în domeniul vizibil pentru Pr³⁺ (albastru, verde, galben, portocaliu, roșu) provin de pe nivelul ³P₀. În Figura 1 este prezentată schema de niveluri de energie ale ionului Pr³⁺.

Dezvoltarea recentă a diodelor laser GaN cu emisie în domeniul albastru oferă posibilitatea avantajoasă de a excita materialele dopate cu ioni Pr³⁺ ca urmare a absorbțiilor puternice în acest domeniu, corespunzătoare tranzițiilor ³H₄→³P_{1,2}. Recent, au fost raportate progrese privind emisia laser obținută în urma pompajului cu acest tip de diode laser pe mai multe tipuri de materiale dopate cu ioni Pr³⁺.

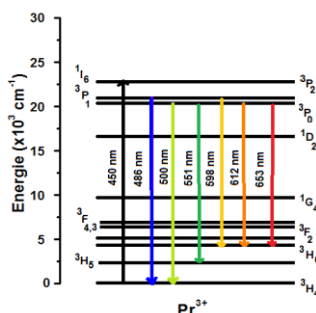


Figura 1. Schema de niveluri de energie ale ionului Pr³⁺.

Ionul Sm^{3+}

Sm^{3+} este unul dintre cei mai interesați ioni în ceea ce privește proprietățile sale fotoluminescente, datorită liniilor de emisie puternice în domeniul vizibil și a timpului de viață lung (ms) al nivelului emițător $^4\text{G}_{5/2}$. În Figura 2, este prezentată schema de niveluri de energie a ionului Sm^{3+} .

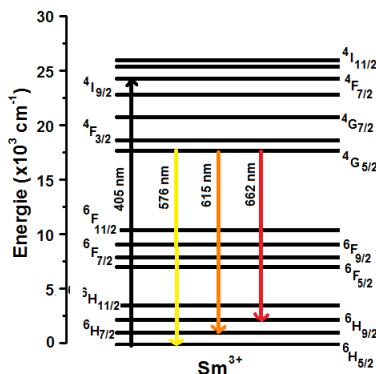


Figura 2. Schema de niveluri de energie ale ionului Sm^{3+} .

Recent, o dată cu cererea tot mai mare de surse de lumină și diverse lasere în domeniul vizibil, investigațiile cu privire la ioni Sm^{3+} sunt din ce în ce mai importante, mai ales pentru fosfori în roșu-portocaliu, dar și pentru emisie laser.

Ionul Dy^{3+}

În mod similar, ionul Dy^{3+} este una dintre cele mai bune alegeri pentru investigarea emisiei în domeniul vizibil. În Figura 3, este prezentată schema de niveluri de energie a ionului Dy^{3+} .

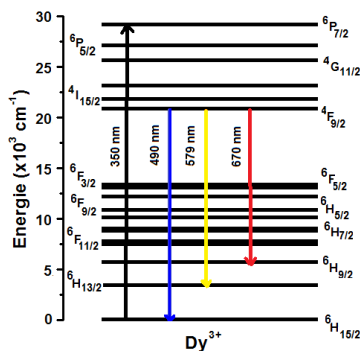


Figura 3. Schema de niveluri de energie ale ionului Dy^{3+} .

Recent, au fost raportate studii cu privire la obținerea de emisie laser în domeniul albastru cu aplicații pentru senzori de temperatură, precum și investigații spectroscopice asupra ionilor Dy^{3+} dopați în diverse cristale oxidice, sticle și ceramici policristaline.

Analiza stadiului actual al cercetărilor în domeniul materialelor gazdă cu dezordine intrinsecă de tip CNGG și CLNGG, a ionilor dopanți RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Pr}$, Sm și Dy) selectați, asociate cu dezvoltarea recentă a diodelor laser în UV/VIZ, evidențiază potențialul puternic al materialelor CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} ($\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$), pentru a fi utilizate ca noi materiale laser cu emisie eficientă în domeniul spectral vizibil. Până în

prezent, monocristalele și/sau ceramicile policristaline de tip CNGG și CLNGG dopate cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , ceea ce constituie subiectul prezentei teze de doctorat, *nu au fost investigate*.

Capitolul II. Materialele cristaline: monocristale și ceramici policristaline

În cadrul tezei, au fost investigate două tipuri de materiale cristaline: monocristale și materiale policristaline.

Obținerea monocristalelor investigate

Actual, creșterea cristalelor prin metoda Czochralski este una dintre metodele de creștere cele mai utilizate la scară internațională. Prin urmare, monocristalele RE^{3+} :CNGG și RE^{3+} :CLNGG investigate în cadrul tezei, au fost obținute utilizând tehnica de creștere Czochralski.

Principalele avantaje ale tehnicii Czochralski sunt: permite obținerea de monocristale cu dimensiuni mari și de calitate optică bună, dimensiunile monocristalului pot fi modificate prin variația parametrilor de creștere (v_{tragere} , $v_{\text{rotație}}$), permite controlul temperaturii (încălzirea prin inducție electromagnetică permite un control fin al temperaturii creuzetului și totodată determină obținerea gradientilor termici necesari în timpul creșterii), creșterea monocristalului necesită un timp mai scurt decât orice altă metodă de creștere, nu există contact direct între monocristal și pereții creuzetului, monocristalul poate fi extras oricând din topitură, permite controlul atmosferei de creștere.

Ceramici policristaline

Materialele ceramice îmbină avantajele sticlelor (dimensiuni mari, posibilitatea unui dopaj sporit) cu cele ale cristalelor (proprietăți termo-mecanice și conductibilitate termică bune). În comparație cu creșterea cristalelor, tehnicile ceramice au un grad de utilizare al materiei prime net superior, costurile sunt mai reduse (temperaturile de lucru sunt mai mici cu 200-250°C), sunt mult mai productive, iar varietatea și dimensiunea ceramicilor laser sunt mult crescute în cazul acestora. Posibilitatea și condițiile utilizării materialelor policristaline ceramice ca substituenți ai cristalelor, sunt determinate de similaritățile și diferențele structurale, proprietățile fizice și funcționalitatea laser a acestor categorii de materiale. Metoda de obținere a ceramicilor policristaline investigate a fost prin reacție în stare solidă. Această tehnică implică: a) amestecul intim în stare solidă al oxizilor componenți; b) pretratament termic pentru obținerea compusului în formă chimică finală; c) compactizarea prin comprimare isostatică; d) sinterizarea în vid la temperaturi cu ~ 25% sub punctul de topire.

Materiale gazdă de tip $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ - CNGG și $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ - CLNGG dopate cu ioni RE^{3+}

Printre cristalele laser cu dezordine intrinsecă, cristalele cubice de tip CNGG și CLNGG dopate cu ioni de pământuri rare prezintă un interes deosebit în ultimii ani. Ca urmare a temperaturii de topire relativ scăzută (~ 1470°C) aceste cristale au avantajul ca pot fi crescute din creuzete de platină care sunt mai puțin costisitoare decât creuzetele de iridiu.

Capitolul IV. Materialele laser CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}

În acest capitol sunt prezentate, pentru prima dată după cunoștințele noastre, date privind creșterea, caracterizarea spectroscopică a cristalelor CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}$), cu concentrații de 5 at.% în topitură. Tot în acest capitol, sunt prezentate și rezultatele privind obținerea și caracterizarea structurală și spectroscopică a ceramicilor policristaline CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}$) cu concentrații de 3 at.%, ca alternativă a cristalelor $\text{RE}:\text{CNGG}$ și respectiv $\text{RE}:\text{CLNGG}$.

IV.1.1. Monocristale laser CNGG și CLNGG dopate cu ioni Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}

Compușii PrGG , SmGG , DyGG și respectiv PrLNGG , SmLNGG , DyLNGG au fost utilizați pentru a se realiza dopajul cristalelor CNGG și respectiv CLNGG. Dopajul cristalelor CNGG cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} a fost făcut prin amestecarea cantităților corespunzătoare de CNGG cu PrGG , SmGG și respectiv DyGG . În mod similar, dopajul cristalelor CLNGG cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} a fost făcut prin amestecarea cantităților adecvate de CLNGG cu PrLNGG , SmLNGG și respectiv DyLNGG .

Monocristalele $\text{Pr}:\text{CNGG}$, $\text{Sm}:\text{CNGG}$, $\text{Dy}:\text{CNGG}$, $\text{Pr}:\text{CLNGG}$, $\text{Sm}:\text{CLNGG}$ și $\text{Dy}:\text{CLNGG}$ (Figura 5), cu concentrații de dopaj de 5 at. % în topitură, au fost crescute prin tehnica Czochralski cu încălzire prin inducție.

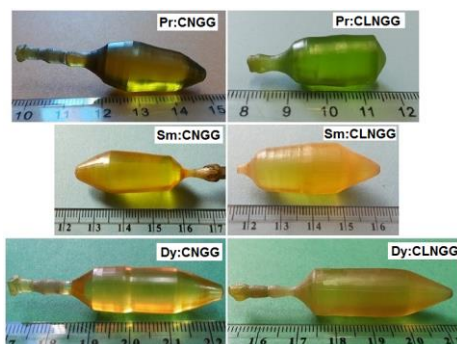


Figura 5. Cristale $\text{RE}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}:\text{CLNGG}$ crescute prin metoda Czochralski

Compozițiile chimice ale cristalelor crescute au fost determinate prin metoda ICP-AES (spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv), iar rezultatele obținute sunt sumarizate în Tabelul 2. Coeficienții efectivi de segregare (k_{eff}) ai ionilor Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+} au fost determinați ca având aceleași valori atât în CNGG cât și în CLNGG, iar valorile determinate cu eroare de ± 0.04 sunt 0.36, 0.69 și respectiv 0.84. Având în vedere că numai o cantitate mică ($\sim 20\%$) din topitura conținută în creuzet este transformată în cristal, putem considera că gradientul concentrației de ioni RE^{3+} pe lungimea cristalelor crescute este neglijabil.

Tabelul 2 Compozițiile chimice și parametrii de rețea ai cristalelor RE:CNGG și RE:CLNGG crescute.

Cristal	Compoziția chimică	Parametrul de rețea a (Å)
Pr:CNGG	$(\text{Ca}_{0.982}\text{Pr}_{0.018})_3\text{Nb}_{1.684}\text{Ga}_{3.191}\text{O}_{12}$	12.525(1)
Sm:CNGG	$(\text{Ca}_{0.966}\text{Sm}_{0.034})_3\text{Nb}_{1.688}\text{Ga}_{3.187}\text{O}_{12}$	12.502(5)
Dy:CNGG	$(\text{Ca}_{0.958}\text{Dy}_{0.042})_3\text{Nb}_{1.686}\text{Ga}_{3.189}\text{O}_{12}$	12.493(1)
CNGG	$\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.6875}\text{Ga}_{3.1875}\text{O}_{12}$	12.508(2)
Pr:CLNGG	$(\text{Ca}_{0.982}\text{Pr}_{0.018})_3\text{Li}_{0.276}\text{Nb}_{1.775}\text{Ga}_{2.949}\text{O}_{12}$	12.517(1)
Sm:CLNGG	$(\text{Ca}_{0.966}\text{Sm}_{0.034})_3\text{Li}_{0.279}\text{Nb}_{1.777}\text{Ga}_{2.944}\text{O}_{12}$	12.506(4)
Dy:CLNGG	$(\text{Ca}_{0.958}\text{Dy}_{0.042})_3\text{Li}_{0.277}\text{Nb}_{1.776}\text{Ga}_{2.947}\text{O}_{12}$	12.501(0)
CLNGG	$\text{Ca}_3\text{Li}_{0.275}\text{Nb}_{1.775}\text{Ga}_{2.95}\text{O}_{12}$	12.511(0)

Rezultatele prezentate din acest subcapitol au fost publicate în lucrarea științifică, "Crystal growth and structural characterization of Sm^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} -doped CNGG and CLNGG single crystals", L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, **S. Hau**, A. M. Vlaicu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk, *Opt. Mater.* **84** (2018) 335.

IV.1.2. Proprietățile optice ale ionilor Sm^{3+} dopați în monocristale CNGG și CLNGG

În acest subcapitol sunt investigate proprietățile spectroscopice ale cristalelor Sm:CNGG și Sm:CLNGG și este evaluat potențialul lor ca materiale laser.

În Figura 6, sunt prezentate probe cristaline tăiate din cristalele Sm:CNGG și Sm:CLNGG crescute, polisate și utilizate pentru investigații spectroscopice. Grosimile acestora sunt de 0.5 mm și 7 mm.

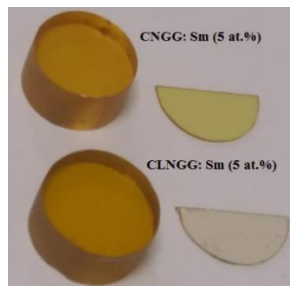


Figura 6 Probe cristaline tăiate și polisate utilizate pentru investigații spectroscopice.

Spectre de absorbție și intensități de tranziție

Spectrele de absorbție ale ionilor Sm^{3+} (5 at. % în topitură) dopați în cristalele CNGG și CLNGG au fost înregistrate și analizate la temperatura camerei (300K) și temperaturi joase (10K), pe un domeniu spectral extins, cuprins între 350 și 3000 nm. Cea mai intensă linie de absorbție a ionului Sm^{3+} , potrivită pentru un pompaj optic eficient cu dioda laser InGaN la 405 nm, este atribuită unui grup de tranziții care conține tranziția permisă de spin $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, cu două maxime de absorbție situate la $\lambda=404.9$ nm și $\lambda=405.6$ nm, pentru ambele monocristale. În cazul cristalului Sm:CNGG, valorile secțiunii eficace de absorbție calculate pentru $\lambda=404.9$ nm și $\lambda=405.6$ nm sunt $\sigma_{abs}=2.1 \times 10^{-20}$ cm², respectiv, $\sigma_{abs}=2.3 \times 10^{-20}$ cm²

(Figura 7). În cazul cristalului Sm:CLNGG, valorile pentru aceste două maxime sunt $\sigma_{abs}=2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ și $\sigma_{abs}=2.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

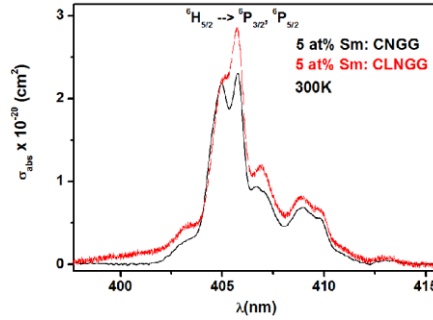


Figura 7. Spectre de absorbție corespunzătoare tranziției ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}, {}^6P_{5/2}$ pentru Sm^{3+} în CNGG și CLNGG

Cu ajutorul teoriei Judd-Ofelt (JO) au fost analizate spectrele de absorbție obținute în domeniul spectral $3500\text{-}28000 \text{ cm}^{-1}$ la temperatura camerei, pentru ionii Sm^{3+} dopați în cristale CNGG și CLNGG (Figura 8ab) în vederea determinării parametrilor fenomenologici JO.

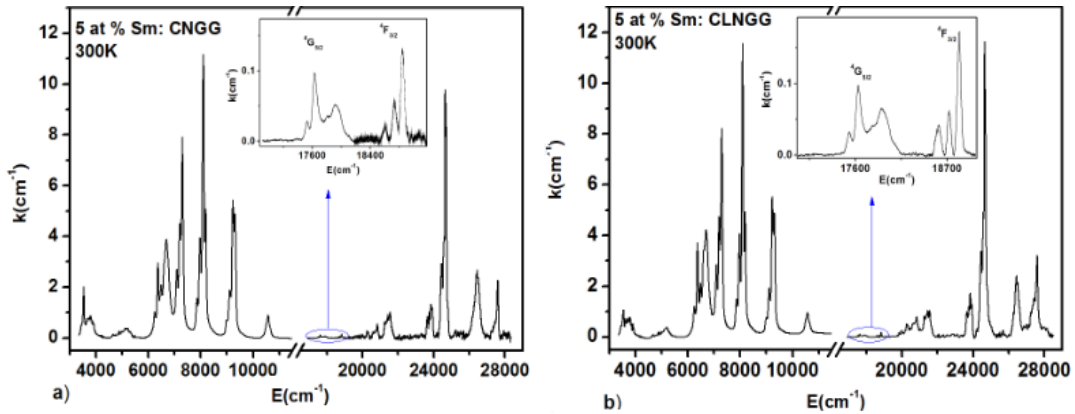


Figura. 8ab Spectre de absorbție la 300K ale Sm^{3+} dopat în cristale :a) CNGG și b) CLNGG

Din spectrele de absorbție, s-au determinat tăriile liniilor corespunzătoare tranzițiilor de dipol electric experimentale ($S_{m\acute{a}s}$) și calculate (S_{calc}) cu ajutorul cărora s-au determinat parametrii JO (Ω_2 , Ω_4 și Ω_6). Acuratețea rezultatelor a fost verificată prin calculul erorii pătratice medii (rms) iar rezultatele obținute au fost $rms=0.138 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru Sm:CNGG și $rms = 0.137 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pentru Sm:CLNGG.

Tabel 3 Parametrii de intensitate JO pentru Sm^{3+} dopat în diferite cristale.

Material	$\Omega_2 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_4 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$	$\Omega_6 \times 10^{-20} (\text{cm}^2)$
Sm:CNGG	3.06	3.89	2.6
Sm:CLNGG	4.19	4.4	2.49
Sm:CaNb ₂ O ₆	6.33	6.49	3.72
Sm:YAG	1.2	2.08	1.72
Sm:LiNbO ₃	2.11	4.5	1.45
Sm:Mg:LiNbO ₃	1.86	2.82	1.19
Sm:Zn:LiNbO ₃	1.68	2.72	1.12

Utilizând parametrii JO obținuți, s-au determinat următoarele mărimi de interes spectroscopic și laser: probabilitatea de emisie spontană (A_{JJ}), raportul de ramificare al luminescenței (β) și timpul de viață radiativ (τ_{rad}) al nivelului excitat $^4G_{5/2}$. A fost calculată probabilitatea de emisie spontană de dipol magnetic (A^{MD}) luând în calcul tranzițiile de pe nivelul $^4G_{5/2}$ pe nivelurile inferioare care respectă regulile de selecție pentru dipol magnetic, $\Delta J = 0, 1$.

Spectre de emisie

Spectrele de emisie, obținute pentru Sm^{3+} (5 at. % în topitură) în CNGG și CLNGG, prezintă trei benzi importante în domeniul vizibil: 550-580 nm, 580-630 nm și 630-680 nm, corespunzătoare tranzițiilor $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ și $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$. La temperatura camerei (300 K), în ambele cristale s-au observat intensități maxime de emisie pentru $\lambda = 615$ nm, corespunzătoare tranziției $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (Figura 9).

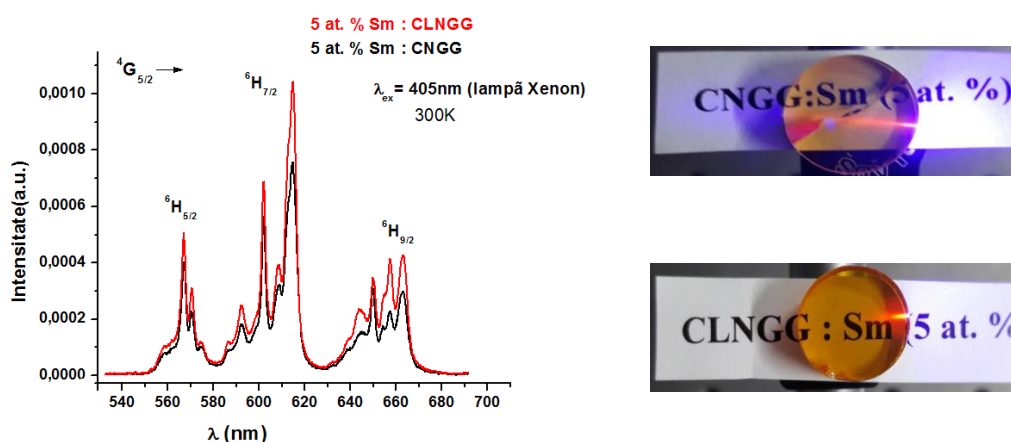


Figura. 9. Spectre de emisie la 300K și luminescența ionilor Sm^{3+} dopați în monocristale CNGG și CLNGG

Secțiunea eficace de emisie stimulată (σ_{em}) este un parametru optic fundamental pentru a caracteriza un mediu activ laser. Din spectrele de emisie la 300 K, provenite de pe nivelul excitat $^4G_{5/2}$ al Sm^{3+} , σ_{em} poate fi evaluată prin formula Fuchtbauer-Ladenburg (FL). Maximele secțiunilor eficace de emisie, corespunzătoare tranzițiilor provenite de pe nivelul $^4G_{5/2}$ pe nivelurile inferioare $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, și $^6H_{9/2}$ ale Sm^{3+} în CNGG și CLNGG, sunt comparate cu alte materiale dopate cu ioni Sm^{3+} și sunt sumarizate în Tabelul 4. Valorile obținute pentru secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranziției $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ în ambele cristale (Sm:CNGG și Sm:CLNGG) sugerează potențialul de utilizare al acestora ca materiale laser, pentru domeniul spectral portocaliu. În comparație cu Sm:CNGG, valorile cele mai mari pentru secțiunea eficace de emisie a Sm^{3+} au fost obținute în cazul cristalului Sm:CLNGG, pentru tranzițiile $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ și $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ la 615 nm și respectiv 662 nm.

Tabelul 4. Secțiunile eficace de emisie pentru liniile principale de emisie ale ionului Sm^{3+} (5 at. %), dopat în cristalele CNGG, CLNGG și în alți compuși.

Compuși	Tranziție de la $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	$\bar{\lambda}$ (nm)	σ_{em} ($\times 10^{-21} \text{ cm}^2$)
Sm: CNGG	$^6\text{H}_{5/2}$	567	0.187
	$^6\text{H}_{7/2}$	615	0.87
	$^6\text{H}_{9/2}$	662	0.63
Sm: CLNGG	$^6\text{H}_{5/2}$	567	0.184
	$^6\text{H}_{7/2}$	615	1
	$^6\text{H}_{9/2}$	663	0.79
Sm: GdVO_4	$^6\text{H}_{7/2}$	604	0.9
Sm: CaNb_2O_6	$^6\text{H}_{7/2}$	610	2.42
Sm: LiNbO_3	$^6\text{H}_{7/2}$	617	0.82

Spectrele de emisie la temperaturi joase (10K) ale ionilor Sm^{3+} dopați în cristalele CNGG și CLNGG au fost măsurate, iar ca surse de excitare s-au folosit o lampa cu Xenon cu un filtru interferențial pentru 405 nm și laserul cu Argon cu liniile de emisie centrate la 465 nm, 472 nm, 477 nm și 488 nm.

Structura multicentrică (centrii neechivalenți) a ionilor Sm^{3+} se observă atât în spectrele de absorbție cât și în spectrele de emisie. Cea mai sugestivă tranziție în absorbție este $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ din care, la temperaturi joase, putem identifica subnivelurile Stark ale multipletului $^4\text{G}_{5/2}$, iar în emisie, tranziția complementară $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, din care putem identifica subnivelurile Stark ale multipletului fundamental $^6\text{H}_{5/2}$.

În Figurile 10a și 10b sunt prezentate ambele tranziții $^6\text{H}_{5/2} \leftrightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ corespunzătoare celor două cristale. În absorbție, în primul Stark al tranziției $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}(1)$, se observă câte un centru dominant în ambele cristale situat în jur de $\sim 17630 \text{ cm}^{-1}$ și 17665 cm^{-1} care, prin fitare Gauss, poate fi descompus în cinci componente, conform referinței.

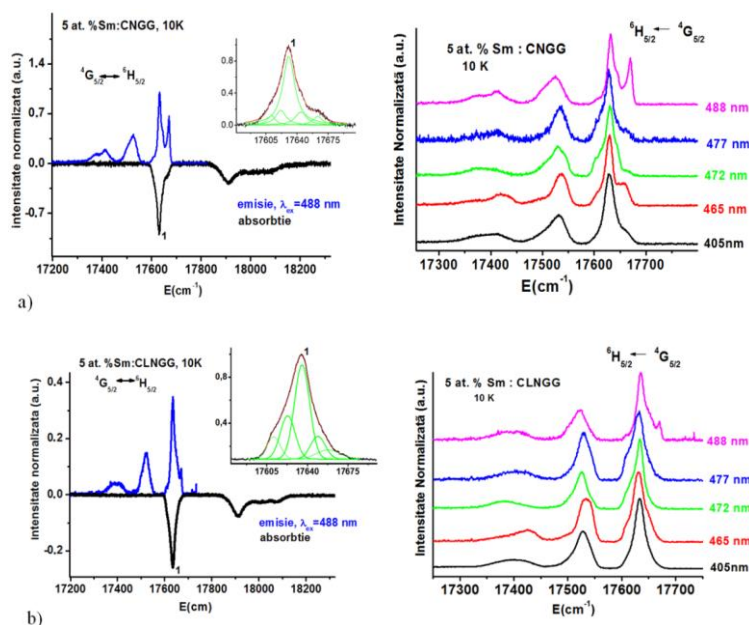


Figura 10ab. Nivelurile Stark ale multipletului fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ ale ionului Sm^{3+} dopat în a) CNGG și b) CLNGG

Suprapunerea spectrului de absorbție cu cel de emisie ($\lambda_{ex}=488$ nm) confirmă existența celor doi centrii dominanți ai Sm^{3+} . În urma excitării la lungimi de undă diferite, se observă că, în fiecare spectru obținut, apar linii de emisie poziționate diferit, care pot fi atribuite celor cinci centri neechivalenți posibili ai Sm^{3+} . Acești centri sunt mult mai bine structurați în CNGG decât în CLNGG.

Cu ajutorul spectrelor de absorbție și emisie, au fost identificate pozițiile nivelurilor $^6H_{5/2}$ și $^4G_{5/2}$ ale celor doi centri dominanți ai Sm^{3+} , atât în CNGG cât și în CLNGG. Aceștia sunt prezentați în Tabelul 5, în comparație cu pozițiile aceluiași niveluri ale Sm în YAG. În alte tranziții de absorbție și emisie la temperaturi joase, nu s-a reușit o separare clară a centrilor neechivalenți, astfel că nivelurile de energie ale Sm^{3+} au fost determinate pe baza unui model “quasicentru”.

Tabelul 5. Centrii structurali ai Sm^{3+} observați în CNGG și CLNGG.

Multiplet	Sm:CNGG		Sm:CLNGG		Sm:YAG
	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	
$^6H_{5/2}$	0	0	0	0	0
	102	164	105	149	152
	219	299	209	274	307
$^4G_{5/2}$	17630	17660	17633	17670	17601
	17881	17942	17911	17966	17876
	17989	18027	18004	18075	17885

Cinetica emisiei ionilor Sm^{3+}

Cinetica emisiei nivelului $^4G_{5/2}$ la 300 K, pentru concentrații de 0.1 at. % ioni Sm^{3+} în probe CNGG și CLNGG ceramici policristaline și 5 at. % (în topitură) în cristale CNGG și CLNGG, a fost măsurată monitorizând linia de emisie $\lambda=615$ nm în urma excitației cu $\lambda_{ex}=405$ nm. Se poate observa că, la concentrații mici de Sm^{3+} , cinetica emisiei este exponențială, cu un timp de viață măsurat $\tau_0 \sim 1.483$ ms pentru Sm:CNGG și $\tau_0 \sim 1.44$ ms pentru Sm:CLNGG.

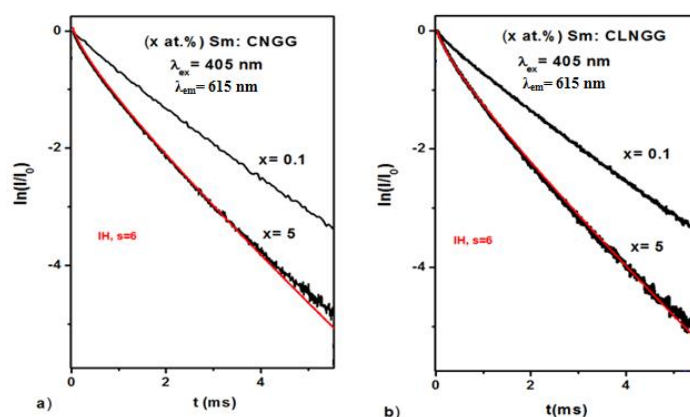


Figura 11. Curbele cineticii normalizate la intensități maxime a) CNGG și b) CLNGG

Curbele de cinetică a emisiei nivelului metastabil $^4G_{5/2}$ al Sm^{3+} , înregistrate pentru cristalele Sm:CNGG și Sm:CLNGG (cu 5 at. % ioni Sm^{3+}), au o formă neexponențială, ceea ce indică prezența proceselor de transfer de energie între ionii Sm^{3+} . Aceste procese pot fi

explicate și demonstrate cu ajutorul modelului Inokuti-Hirayama (I-H) în care curba decay neexponențială determină natura interacției ion-ion (dipol-dipol DD cu $s=6$, dipol-quadrupol DQ, $s=8$ sau quadrupol-quadrupol QQ cu $s=10$), iar cel mai bun rezultat al fitării curbei experimentale s-a obținut pentru $s=6$ (Figura 11).

Din procedura de fitare a curbei cineticii fluorescenței nivelului $^4G_{5/2}$, au fost determinate și valorile pentru microparametrul de transfer C_{DA} și rata de transfer W_{DA} , acestea fiind: $5.31 \times 10^{-53} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ și 525 s^{-1} pentru Sm:CNGG și respectiv $7.01 \times 10^{-53} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ și 691 s^{-1} în cazul Sm:CLNGG.

Rezultatele obținute în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea științifică “Optical properties of Sm^{3+} doped $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ single crystals”, C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Achim, M. Enculescu, J. Lumin. 186 (2017) 175.

IV.1.3. Proprietăți optice ale ionilor Dy^{3+} în monocristale CNGG și CLNGG

În acest subcapitol, sunt investigate proprietățile spectroscopice ale cristalelor Dy:CNGG și Dy:CLNGG și este evaluat potențialul lor ca materiale laser. În Figura 12 sunt prezentate probe cristaline tăiate din cristalele Dy:CNGG și Dy:CLNGG crescute, polisate și utilizate pentru investigațiile spectroscopice. Grosimile acestora sunt de 0.5 mm și 6 mm.

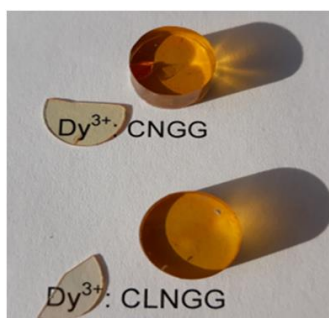


Figura 12. Probe cristaline tăiate și polisate utilizate pentru investigații spectroscopice

Spectre de absorbție și intensități de tranziție

Spectrele de absorbție la temperatura camerei, pe cristalele CNGG și CLNGG dopate cu 4.2 at. % ioni Dy^{3+} , au fost măsurate în domeniul spectral extins $5000\text{--}30000 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 13a). Spectrele au fost analizate pe baza teoriei Judd-Ofelt (JO). În calculul JO, au fost implicate șase benzi de absorbție din domeniul IR (Figura 13b) și nu au fost luate în considerare tranzițiile din domeniul vizibil, deoarece acestea sunt puternic suprapuse. Din spectrele de absorbție provenite de pe nivelul fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ pe nivelurile superioare ale ionului Dy^{3+} , s-au determinat tăriile liniilor corespunzătoare tranzițiilor de dipol electric experimentale ($S_{\text{măs}}$) și calculate (S_{calc}).

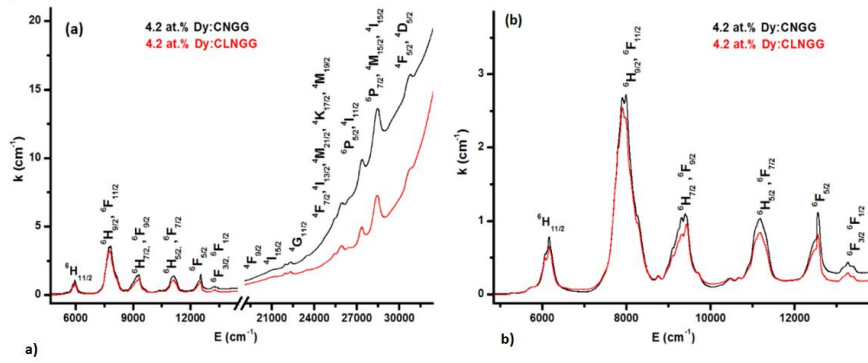


Figura 13ab. Spectre de absorbție ale Dy³⁺ dopat în monocristale CNGG și CLNGG la 300K.

În urma acestor calcule, s-au determinat parametrii Ω_t ($t = 2, 4, 6$) pentru fiecare cristal, iar valorile obținute sunt incluse în Tabelul 6.

Tabelul 6. Parametrii Judd-Ofelt Ω_λ și factorul spectroscopic al calității ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) pentru nivelul $^4F_{9/2}$ al ionilor de Dy³⁺ în diferite cristale.

Material	$\Omega_2 \times 10^{-20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \times 10^{-20} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Omega_6 \times 10^{-20} \text{ (cm}^2\text{)}$
CNGG	5.04	1.81	1.53
CLNGG	5.29	1.49	1.37
CaGdAlO ₄	1.8	1	0.5
LiNbO ₃	9.57	2.63	2.52
YVO ₄	6.59	3.71	1.74
YAG	0.2	1.1	1.46

Utilizând parametrii JO obținuți, s-au determinat următoarele mărimi de interes spectroscopic și laser: probabilitatea de emisie spontană ($A_{JJ'}$), raportul de ramificare al luminescenței ($\beta_{JJ'}$) și timpul de viață radiativ (τ_{rad}) al nivelului emițător $^4F_{9/2}$.

Spectre de excitație și emisie

Materialele gazdă investigate, CNGG și CLNGG, au în compoziția chimică ioni Nb⁵⁺, care prezintă emisie în domeniul vizibil. Astfel, au fost preparate probe ceramice policristaline nedopate CNGG și CLNGG, pe care s-au măsurat spectre de excitație și emisie, pentru a studia proprietățile optice ale acestor materiale. Spectrele de excitație măsurate la temperatura camerei, pe probe nedopate, s-au obținut monitorizând lungimea de undă de emisie a Nb⁵⁺ $\lambda_{em}=450$ nm, baleind lungimea de undă de excitație între 200 și 600 nm. Astfel, spectrele obținute prezintă o bandă de transfer de sarcină a materialului gazdă (CTH) în domeniul UV 200-300 nm, cu maxime de excitație situate la $\lambda_{ex}=272$ nm în CLNGG și $\lambda_{ex}=280$ nm pentru CNGG (Figura 14a). Aceste benzi au fost atribuite liganzilor oxigeni O²⁻ și atomilor centrali ai Nb⁵⁺, situați în grupările tetraedrice [NbO₄] ale matricilor gazdă CNGG și CLNGG. Se observă că banda CTH în CLNGG prezintă o mică deplasare către lungimi de undă mai mici a maximului benzii, în comparație cu CNGG, iar acest fapt a fost atribuit introducerii ionilor Li⁺ în rețeaua CLNGG, care elimină parțial vacanțele și induce o ușoară distorsionare a grupărilor tetraedrice [NbO₄]. Prin urmare, în urma pompajului cu $\lambda_{ex}=272$ nm în cazul CLNGG și $\lambda_{ex}=280$ nm pentru CNGG, s-au obținut spectre de emisie care prezintă o bandă largă în domeniul vizibil 400–600 nm, cu un maxim centrat la 450 nm (Figura 14b).

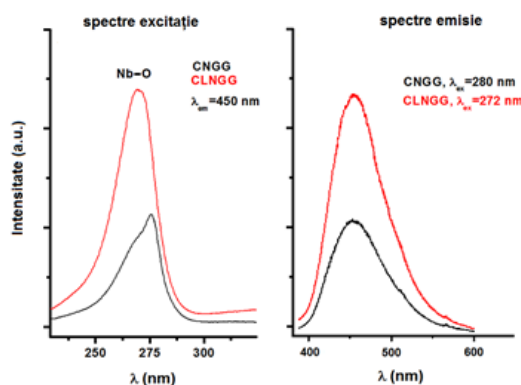


Figura 14a) Spectre de excitație și b) spectre de emisie ale matricilor gazdă CNGG și CLNGG

În cazul cristalelor CNGG și CLNGG dopate cu 4.2 at. % ioni Dy^{3+} , s-au măsurat spectre de excitație la temperatura camerei, care au fost înregistrate monitorizând linia de emisie în domeniul galben $\lambda_{em}=579$ nm a ionului Dy^{3+} , corespunzătoare tranziției $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ și baleind lungimea de undă de excitație între 200 și 550 nm, așa cum sunt prezentate în Figura 15.

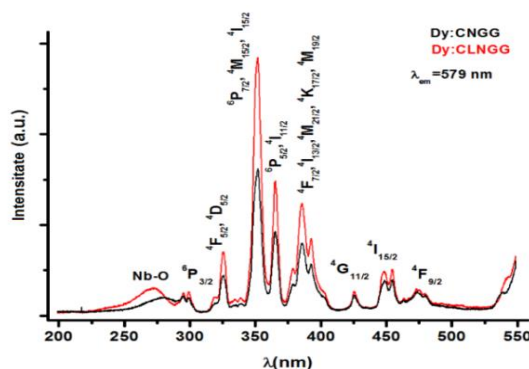


Figura 15. Spectre de excitație ale ionului Dy^{3+} dopat în cristale CNGG și CLNGG

În ambele cristale, spectrele de excitație prezintă o bandă de transfer de sarcină a gazdei (CTH) în domeniul 200-300 nm, atribuită grupărilor tetradrice $[NbO_4]$, precum și un set de linii înguste în regiunea spectrală 300-500 nm, atribuite tranzițiilor $f-f$ ale ionului Dy^{3+} , provenite de pe nivelul fundamental $^6H_{15/2}$ pe nivelurile superioare excitate în domeniul UV-VIZ. Benzile de transfer de sarcină (CTB) atribuite interacției $Dy^{3+} - O^{2-}$ nu au fost observate, iar conform referinței, acestea se află la lungimi de undă mai mici de 200 nm.

Au fost măsurate spectre de emisie pe cristale la temperatura camerei (300K), folosind mai multe lungimi de undă de excitare, și anume: $\lambda=272$ nm, $\lambda=280$ nm pentru pompaj în banda de transfer a gazdei și $\lambda=352$ nm pentru pompaj în banda de absorbție a Dy^{3+} (Figura 16). Spectrele de emisie obținute prezintă trei benzi în domeniul vizibil: 460-510 nm (albastru), 550-610 nm (galben) și 650-680 nm (roșu), corespunzătoare tranzițiilor $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, respectiv $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$. Cu lungimile de undă de excitare 272 nm, 280 nm și 352 nm, s-au obținut spectre de emisie, care arată că emisia în domeniul galben, corespunzătoare tranziției $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ la 579 nm, este mult mai intensă decât emisiile în domeniile albastru și roșu, pentru ambele cristale. Se observă de asemenea că spectrele de

emisie obținute în urma pompajului în CTH ($\lambda_{ex}=272$ nm, $\lambda_{ex}=280$ nm) sunt mult mai puțin intense decât cele obținute la în urma pompajului cu $\lambda_{ex}=352$ nm, ceea ce confirmă faptul că există un transfer de energie foarte mic între ionii Dy^{3+} și rețeaua gazdă.

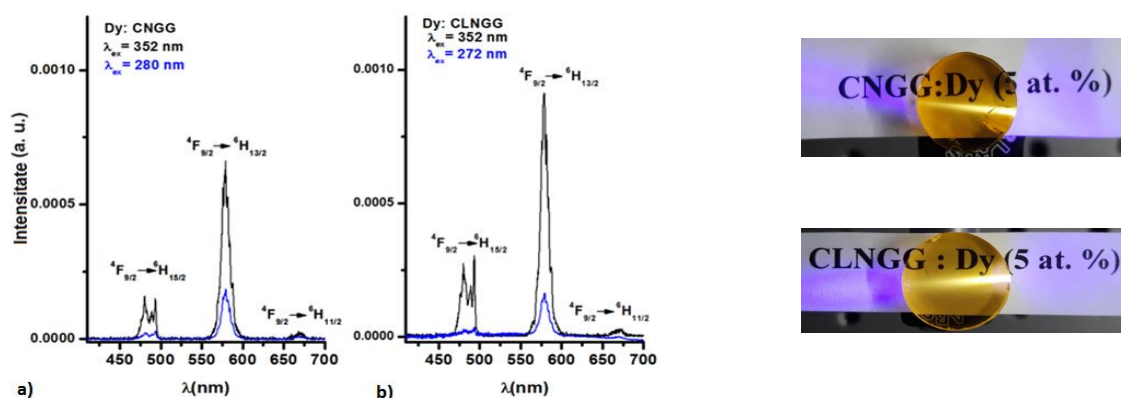


Figura 16. Spectrele de emisie și luminescența ionilor Dy^{3+} dopați în cristale a) CNGG și b) CLNGG cu diferite lungimi de undă de excitație

Din spectrele de emisie la 300K provenite de pe nivelul $^4F_{9/2}$ al Dy^{3+} , s-au determinat maximele secțiunii eficace de emisie la $\lambda_{em}=579$ nm, corespunzătoare tranziției $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, ca fiind $\sigma_{em}=0.33 \times 10^{-20}$ cm², având valori similare pentru ambele cristale. De asemenea, această tranziție $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ prezintă valori mari pentru rapoartele de ramificare β și raportul Galben/Albastru (Y/B), aceștia fiind parametri necesari pentru operare laser în domeniul galben. Aceste valori sunt comparabile cu cele obținute pentru ionul Dy^{3+} dopat în alte cristale, prezentate în Tabelul 7.

Tabelul 7. Principalele caracteristici spectroscopice ale ionului Dy^{3+} dopat în monocristale CNGG, CLNGG și alți compuși.

Compuși	$^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ σ_{abs} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ σ_{em} ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Y/B	$\beta_{calc}(\%)$	τ_{rad} (ms)	$\tau_{m\acute{a}s}$ (ms)
Dy:CNGG	0.038	0.337	2.95	62.8	0.55	0.438
Dy:CLNGG	0.043	0.338	3	62.7	0.559	0.332
Dy:YAG	0.16	0.3	1.3	50.96	0.9	0.669
Dy:Gd ₂ SiO ₅	-	0.68	1.66	54.35	0.542	0.497
Dy:GdVO ₄	1.1	0.9	4	68.3	0.264	0.084
Dy:GGG		0.26	1.32	49	1.1	0.79

S-au măsurat și spectre de emisie la temperaturi joase (10 K), iar ca surse de excitare s-au folosit lampa cu Xenon cu un filtru interferențial pentru 350 nm și laserul cu Argon cu liniile de emisie centrate la 457 nm, 472 nm și 477 nm. A fost monitorizată principala linie de emisie în domeniul vizibil a Dy^{3+} , corespunzătoare tranziției $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (Figura 17). Din spectrele obținute, se observă că în funcție de lungimea de undă de excitare, liniile de emisie ale Dy^{3+} prezintă o formă neomogenă indusă de ocuparea mixtă, raze ionice și valențe diferite în structura matricilor gazdă, CNGG și CLNGG. Este evidentă existența centrilor

neechivalenți ai Dy^{3+} , dar aceștia nu au putut fi clar identificați în nicio tranziție. Prin urmare, atât în tranzițiile de absorbție cât și în cele de emisie, rezoluția spectrală este pierdută, forma liniei acoperă toate liniile datorate centrilor neechivalenți ai Dy^{3+} , iar nivelurile de energie observate au fost atribuite ionului Dy^{3+} într-un model "qvasicentru".

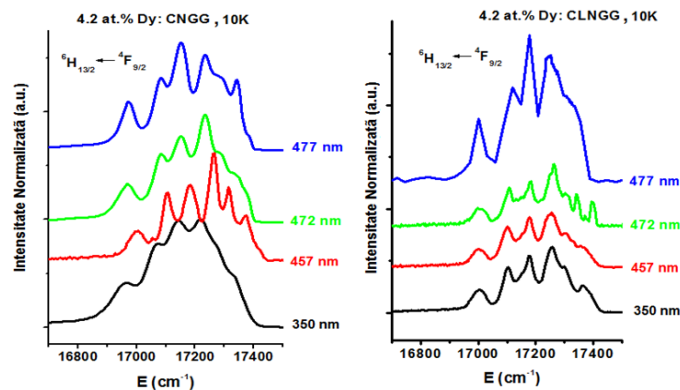


Figura 17. Spectre de emisie ale ionilor Dy^{3+} dopați în cristale de tip CNGG și CLNGG cu diferite lungimi de undă de excitație

Pe baza spectrelor de absorbție și emisie la temperaturi joase a fost determinată o schemă parțială de niveluri de energie ale ionului Dy și baricentrele (B_c) acestora în cele două cristale Dy:CNGG și Dy:CLNGG.

Cinetica emisiei ionilor Dy^{3+}

Cinetica emisiei nivelului metastabil $⁴F_{9/2}$, pentru cristalele CNGG și CLNGG dopate cu 4.2 at. % ioni Dy^{3+} , a fost măsurată urmărind linia de emisie $\lambda_{em}=579$ nm cu excitație la $\lambda_{ex}=355$ nm. Pentru a determina timpul de viață al ionilor izolați Dy^{3+} , măsurătorile de cinetica emisiei au fost efectuate pe probe ceramice policristaline CNGG și CLNGG dopate cu concentrații de 0.1 at. % ioni Dy^{3+} . Curbele de dinamica emisiei sunt prezentate în Figura 18ab. Se observă că cinetica emisiei este exponențială pentru CNGG, cu un timp de viață măsurat $\tau_{m\acute{a}s} \sim 543$ μs (Figura 18a) și ne-exponențială pentru CLNGG (Figura 18b), cu un timp mediu de viață măsurat, $\tau_{av} = 405$ μs . Ne-exponențialitatea în cazul probei 0.1 at.% Dy:CLNGG indică faptul că procesele de transfer sunt active chiar și la concentrații mici.

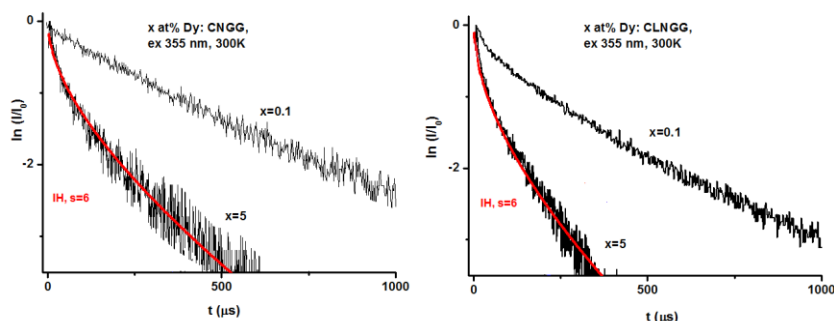


Figura 18. Dinamica fluorescenței la 579 nm a ionului Dy^{3+} dopat în monocristale a) CNGG și b) CLNGG sub excitație cu 355 nm

Creșterea concentrației de Dy^{3+} la 4.2 at.% conduce la o ne-exponențialitate accentuată precum și la o scădere vizibilă a timpului mediu de viață, ceea ce indică prezența proceselor de transfer de energie între ionii Dy^{3+} . Aceste procese pot fi demonstrate cu ajutorul modelului Inokuti-Hirayama. Cel mai bun rezultat al fitării curbei experimentale de decay s-a obținut pentru interacția dipol-dipol cu $s=6$. Din procedura de fitare a curbei decay a fluorescenței nivelului $^4\text{F}_{9/2}$, au fost determinate valorile pentru distanța minimă $R_0=11.8 \text{ \AA}$ pentru Dy:CNGG și $R_0=12.413 \text{ \AA}$ pentru Dy:CLNGG. Valorile C_{DA} și W_{DA} au fost determinate ca fiind $0.512 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ și 1843 s^{-1} pentru Dy:CNGG și respectiv $0.908 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ și 2481 s^{-1} pentru Dy:CLNGG.

Rezultatele obținute au fost publicate în lucrarea științifică, "Yellow laser potential of cubic $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ and $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ single crystals", C. Gheorghe, S. Hau, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, M. Enculescu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk, J. Alloys Compd. 739 (2018) 806.

IV.1.4. Proprietățile optice ale ionilor Pr^{3+} în monocristale CNGG și CLNGG

În Figura 19 sunt prezentate probe cristaline tăiate din cristalele Pr:CNGG și Pr:CLNGG crescute, polisate și utilizate pentru investigațiile spectroscopice. Grosimile acestora sunt de 0.5 mm și 7 mm.

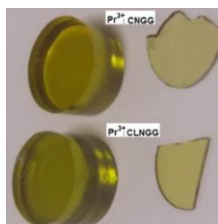


Figura 19. Probe cristaline tăiate și polisate utilizate pentru investigații spectroscopice.

Spectre de absorbție și intensități de tranziție

Cristalele CNGG și CLNGG dopate cu ioni Pr^{3+} (5 at. % în topitură) au fost investigate prin spectroscopie optică de înaltă rezoluție. Spectrele de absorbție la temperatura camerei au fost măsurate în domeniul spectral 400-2500 nm (Figura. 20ab) și analizate pe baza teoriei Judd-Ofelt (JO) pentru a calcula tăriile liniilor corespunzătoare tranzițiilor de dipol electric între multipletele ionilor.

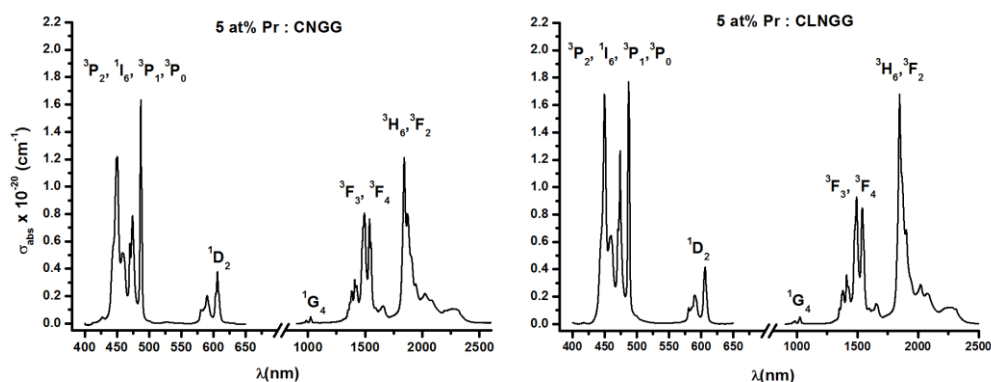


Figura 20. Spectre de absorbție UV-VIZ ale Pr^{3+} dopat în cristale de tip a) CNGG și b) CLNGG la 300K

În cazul ionilor de pământuri rare, mecanismele responsabile pentru tranzițiile electronice pot fi de natură dipol electric, dipol magnetic și quadrupol electric. În cazul tranzițiilor intra-configuraționale $f-f$ ale ionilor de pământuri rare, mecanismele responsabile sunt interacțiile de dipol electric care sunt interzise de regula parității. Totuși, interacția ionului central cu liganzii din vecinătate, are ca rezultat amestecarea configurațiilor cu paritate opusă, astfel încât restricțiile de paritate se relaxează. Datorită nepotrivirii teoretice a analizei JO standard în cazul ionilor Pr^{3+} , se observă abateri mari între datele teoretice și cele calculate. Acest lucru apare în special atunci când tranziția $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ este inclusă în procesul de calcul. Incoerențele cauzate de aspectele teoretice ale analizei JO standard pot fi evitate, fie prin excluderea acestei tranziții ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$), fie prin utilizarea teoriei JO modificate. Teoria JO modificată propusă de Kornienko ia în considerare dependența energetică a multipleților implicați în tranziția optică de energia configurației $4f^1 5d^1$, iar tăriile liniilor pentru tranzițiile de dipol electric se calculează folosind relația:

$$S_{\text{mod}} = S_{\text{standard}} \times \left[1 + \frac{E_i - 2E_f^0}{E_{5d} - E_f^0} \right]$$

unde S_{standard} este tăria liniei calculată (obținută din ec. 2, capitolul I), E_i este energia nivelului final, E_{5d} este energia nivelului inferior al configurației $4f^1 5d$ iar E_f^0 este energia medie a configurației $4f^2$. În cazul nostru, din datele experimentale obținute în cadrul acestei teze (schema parțială a nivelurilor de energie ale Pr^{3+} în cristalele $\text{Pr}:\text{CNGG}$ și $\text{Pr}:\text{CLNGG}$) a fost extrasă energia medie a configurației $4f^2$ pentru $\text{Pr}:\text{CNGG}$, $E_f^0 = 10578 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $E_f^0 = 10660 \text{ cm}^{-1}$ pentru $\text{Pr}:\text{CLNGG}$. Valoarea energiei nivelului inferior $4f^1 5d^1$ pentru ambele cristale este $E_{5d} = 31348 \text{ cm}^{-1}$ a fost de asemenea, extrasă din datele experimentale (spectrele de excitație) obținute în cadrul acestei teze. Astfel, au fost aplicate toate cele trei metode de analiză asupra spectrelor de absorbție pentru ionului Pr^{3+} dopat în CNGG și CLNGG: JO standard, care include toate tranzițiile optice ale Pr^{3+} , JO standard fără tranzițiile optice $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2 + ^1\text{I}_6$ și JO modificată. Tăriile liniilor corespunzătoare tranzițiilor de dipol electric experimentale ($S_{\text{măs}}$) și calculate (S_{calc}), precum și parametrii de intensitate Ω_t ($t = 2, 4, 6$) obținuți prin toate cele trei metode de calcul sunt prezentate în Tabelul 8. Rezultatele obținute arată că cea mai bună fitare a tăriilor liniilor și cele mai mici erori se obțin utilizând metoda JO modificată. Astfel, pentru calculele ulterioare s-au utilizat parametrii Ω_t ($t = 2, 4, 6$) obținuți aplicând teoria JO modificată.

Parametrii de intensitate au fost utilizați în determinarea unor mărimi de interes spectroscopic și laser: probabilități totale de emisie spontană pentru tranziții de dipol electric ($A_{JJ'}^{ED}$), timpi de viață radiativi (τ_r), rapoarte de ramificare ale fluorescenței ($\beta_{JJ'}$).

Tabel 8. Tăria liniilor de absorbție măsurate și calculate pentru Pr^{3+} în cristale CNGG și CLNGG la 300K

Tranziție de la $^3\text{H}_4$	Pr:CNGG						Pr:CLNGG					
	$\bar{\lambda}$ (nm)	n	$S_{m\acute{a}s}$ (10^{-20}cm^2)	S_{calc} (10^{-20}cm^2)	S_{calc}^* (10^{-20}cm^2)	S_{mod}^* (10^{-20}cm^2)	$\bar{\lambda}$ (nm)	n	$S_{m\acute{a}s}$ (10^{-20}cm^2)	S_{calc} (10^{-20}cm^2)	S_{calc}^* (10^{-20}cm^2)	S_{mod}^* (10^{-20}cm^2)
$^3\text{H}_6 + ^3\text{F}_2$	1970.42	1.89	3.723	3.721	3.723	3.72	1955.48	1.88	4.55	4.544	4.549	4.54
$^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$	1506.59	1.9	3.21	3.371	3.222	3.21	1500.2	1.89	3.448	3.626	3.4614	3.44
$^1\text{G}_4$	1014.98	1.91	0.0659	0.0659	0.0639	0.065	1035.64	1.91	0.0939	0.0697	0.1452	0.093
$^1\text{D}_2$	599.91	1.98	0.417	0.1429	0.136	0.106	596.38	1.97	0.4456	0.1527	0.0668	0.0525
$^3\text{P}_0$	492.76	2.03	0.6351	0.7792	0.6315	0.604	491.52	2.03	0.7792	0.914	0.7861	0.758
$^3\text{P}_1$	470.89	2.05	0.6198	0.7381	0.6239	0.626	472.58	2.04	0.784	0.903	0.777	0.772
$^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$	448.91	2.07	1.697	0.597	-		456.03	2.06	1.879	0.6628	-	
<i>Parametrii JO obținuti cu toate tranzițiile</i> $\Omega_2=3.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=4.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.575 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$							<i>Parametrii JO obținuti cu toate tranzițiile</i> $\Omega_2=3.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=5.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.638 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$					
<i>Parametrii JO* obținuti fără tranzițiile $^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$</i> $\Omega_2=3.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=3.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$							<i>Parametrii JO* obținuti fără tranzițiile $^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$</i> $\Omega_2=4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=4.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.018 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$					
<i>Parametrii JO_{mod} obținuti fără tranzițiile $^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$</i> $\Omega_2=3.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=3.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$							<i>Parametrii JO_{mod} obținuti fără tranzițiile $^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_2$</i> $\Omega_2=4.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4=4.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6=1.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ $rms=0.01 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$					

Spectre de excitație și emisie

Spectrele de excitație, măsurate la temperatura camerei pe probe nedopate CNGG și CLNGG s-au obținut monitorizând lungimea de undă de emisie a Nb^{5+} la $\lambda_{em}=450$ nm și baleind lungimea de undă de excitație între 200 și 600 nm. Astfel, spectrele obținute prezintă o bandă de transfer a materialului gazdă (CTH) în domeniul UV 200-300 nm, cu maxime de excitație situate la $\lambda_{ex}=272$ nm în CLNGG și $\lambda_{ex}=280$ nm pentru CNGG (Figura 21a.). Aceste benzi au fost atribuite liganzilor de oxigeni O^{2-} și atomilor centrali Nb^{5+} situați în grupările tetraedrice $[\text{NbO}_4]$ ale matricilor gazdă CNGG și CLNGG.

S-au măsurat spectre de excitație și pe cristalele Pr:CNGG și Pr:CLNGG dopate cu 5 at. % ioni Pr^{3+} (în topitură), care au fost înregistrate monitorizând linia de emisie $\lambda=606$ nm (Figura 21b). Acestea prezintă o bandă largă în domeniul UV 220-380 nm, cu maxime de excitație situate la $\lambda_{ex}=319$ nm atât pentru CNGG cât și CLNGG, precum și un set de linii înguste în regiunea spectrală 420-490 nm, atribuite tranzițiilor $f-f$ ale ionului Pr^{3+} , provenite de pe nivelul fundamental $^3\text{H}_4$ pe nivelurile superioare excitate $^3\text{P}_J$, ($J = 0, 1, 2$). Se poate observa că benzile largi din domeniul UV, obținute pe cristalele dopate cu 5 at. % ioni Pr^{3+} (în topitură), includ benzile de transfer de sarcină ale materialelor gazdă (CTH), precum și contribuția nivelului inferior $4f^15d^1$ al configurației $4f5d$, conform teoriei lui Kornienko *et al.*, care deplasează maximul benzii la $\lambda=319$ nm. De asemenea, din spectrele de excitație se observă că există mai multe posibilități de excitare a ionilor Pr^{3+} și anume: în domeniul UV între 250-350 nm și în vizibil în domeniul 450-490 nm.

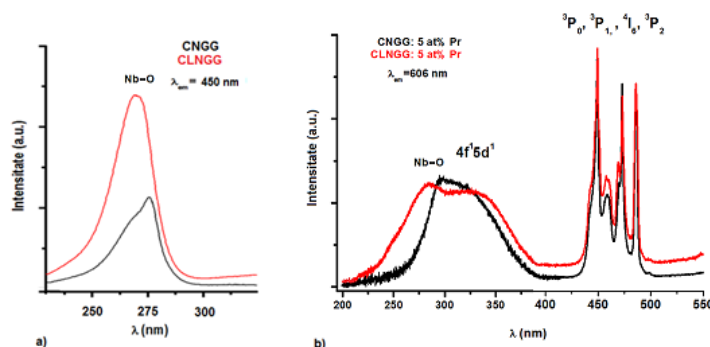


Figura 21a) Spectre de excitație pe probe nedopate CNGG și CLNGG; b) Spectre de excitație pe probe monocristaline Pr:CNGG și Pr:CLNGG

Spectre de emisie ale ionilor Pr^{3+} , măsurate în cristale CNGG și CLNGG dopate cu 5 at. % ioni Pr^{3+} , au fost înregistrate la temperatura camerei (300K). Ca sursă de excitare neselectivă, s-a folosit lampa cu Xe cu filtre interferențiale cu maxime la $\lambda_{ex}=320$ nm și $\lambda_{ex}=450$ nm. Spectrele prezintă mai multe benzi de emisie în domeniul 490-700 nm, cea mai intensă linie fiind în domeniul portocaliu, cu un maxim la 606 nm (Figura 22).

De asemenea, se observă că spectrele de emisie, obținute în urma excitării cu $\lambda_{ex}=320$ nm, sunt mai intense decât cele obținute în urma excitării cu $\lambda_{ex}=450$ nm. Acest fapt sugerează existența unui transfer de energie mai mare între configurațiile $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ decât între tranzițiile $f-f$ ale configurației $4f^2$.

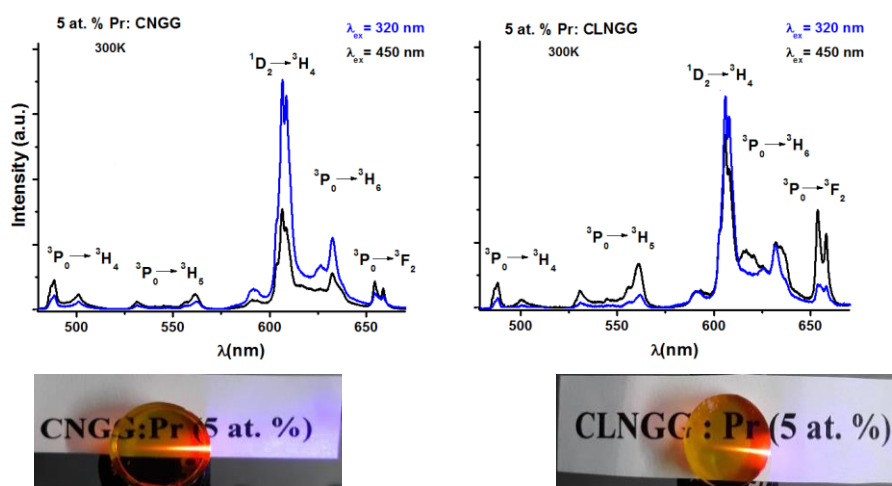


Figura 22. Spectre de emisie și luminescență ionilor Pr^{3+} dopați în CNGG și CLNGG.

Din spectrele de emisie la 300K, s-au determinat maximele secțiunilor eficace de emisie provenite de pe nivelul $^3\text{P}_0$ pe nivelurile inferioare $^3\text{H}_4$ și $^3\text{F}_2$ și de pe nivelul $^1\text{D}_2$ pe nivelul fundamental $^3\text{H}_4$. Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 9, comparativ cu alte materiale. Secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranzițiilor $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ în roșu și $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ în albastru, evidențiază ambele tranziții ca potențiale tranziții laser în ambele cristale.

Tabelul 9. Secțiunile eficace de emisie corespunzătoare tranzițiilor $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ în diferite materiale gazdă.

Material gazdă	$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$	$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$
CNGG	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 606 \text{ nm}$	$\lambda = 656 \text{ nm}$
$\sigma_{em} (\text{cm}^2)$	5.72×10^{-20}	0.48×10^{-20}	1.9×10^{-19}
CLNGG	$\lambda = 487.6 \text{ nm}$	$\lambda = 606 \text{ nm}$	$\lambda = 658 \text{ nm}$
$\sigma_{em} (\text{cm}^2)$	7.48×10^{-20}	0.51×10^{-20}	2.96×10^{-19}
CaSGG	$\lambda = 486 \text{ nm}$	-	$\lambda = 657.2 \text{ nm}$
$\sigma_{em} (\text{cm}^2)$	7.3×10^{-20}	-	1.02×10^{-19}
$\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$	$\lambda = 488 \text{ nm}$	-	$\lambda = 645 \text{ nm}$
$\sigma_{em} (\text{cm}^2)$	3.43×10^{-20}	-	0.44×10^{-19}
GGG	-	-	$\lambda = 657.7 \text{ nm}$
$\sigma_{em} (\text{cm}^2)$	-	-	1.24×10^{-19}

Pentru a evidenția efectele structurii dezordonate asupra caracteristicilor spectrale de emisie ale ionilor Pr^{3+} dopați în CNGG și CLNGG, au fost măsurate spectrele de emisie la 10K, cu excitație la diferite lungimi de undă ale unui laser cu Argon (457 -488 nm). S-au urmărit tranziția de emisie provenită de pe nivelul $^3\text{P}_0$ (Figura 23). Spectrele de emisie ale Pr^{3+} la temperaturi joase (10K) prezintă linii largite neomogen, care se structurează în funcție de lungimea de undă de pompaj, atât în CNGG cât și în CLNGG. Acest lucru sugerează dezordinea structurală și prezența centrilor neechivalenți ai Pr^{3+} în ambele cristale, numărul acestora fiind de cel puțin trei centri neechivalenți. Deoarece nu s-a reușit separarea acestor centri, s-a propus modelul "quasicentru".

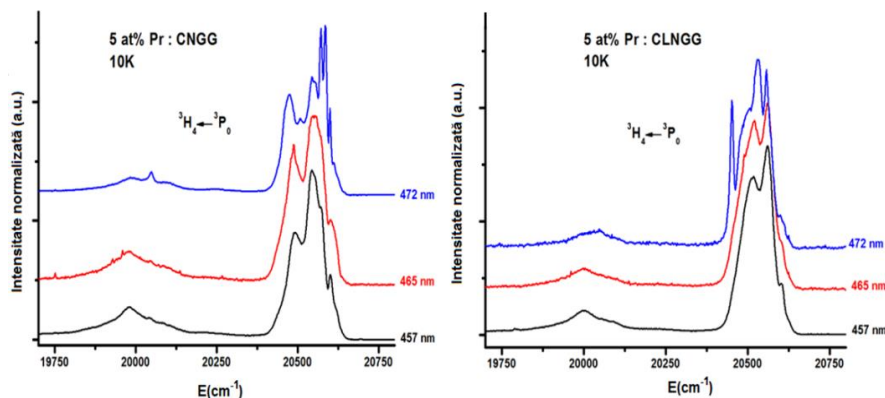


Figura 23. Spectre de emisie ale ionilor Pr^{3+} dopați în monocristale de tip CNGG și CLNGG corespunzătoare tranziției ${}^3\text{H}_4 \leftarrow {}^3\text{P}_0$

Din spectrele de absorbție și emisie, obținute la temperaturi joase, s-a determinat o schemă parțială de niveluri de energie ale ionilor Pr^{3+} dopați în CNGG și CLNGG.

Cinetica emisiei nivelului metastabil ${}^1\text{D}_2$ al ionilor Pr^{3+}

Cinetica emisiei nivelului metastabil ${}^1\text{D}_2$ al ionilor Pr^{3+} a fost măsurată urmărind linia de emisie $\lambda = 606 \text{ nm}$, în urma excitării cu $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$. Experimentele au fost efectuate pe probe cristaline CNGG și CLNGG dopate cu 5 at. % ioni Pr^{3+} (în topitură) și pe probe ceramice policristaline dopate 0.1 at. % ioni Pr^{3+} . Curbele de cinetică a emisiei, normalizate la intensitățile maxime, sunt prezentate în Figura 24. Se observă că cinetica emisiei pentru concentrații mici (0.1 at.%) este exponențială pentru ambele ceramici CNGG și CLNGG, iar valorile obținute sunt $\tau = 136 \mu\text{s}$ pentru CNGG respectiv $\tau = 115 \mu\text{s}$ pentru CLNGG. Creșterea concentrației de ioni Pr^{3+} la 1.8 at. % (5 at. % în topitură), conduce la o ne-exponențialitate accentuată precum și la o scădere vizibilă a timpului mediu de viață, ceea ce sugerează că dinamica de relaxare a nivelului metastabil ${}^1\text{D}_2$ este afectată de emisiile neradiative care se manifestă prin mai multe canale de procese de relaxare încrucișată, unde rata acestor procese este mai mare decât rata de migrare a energiei.

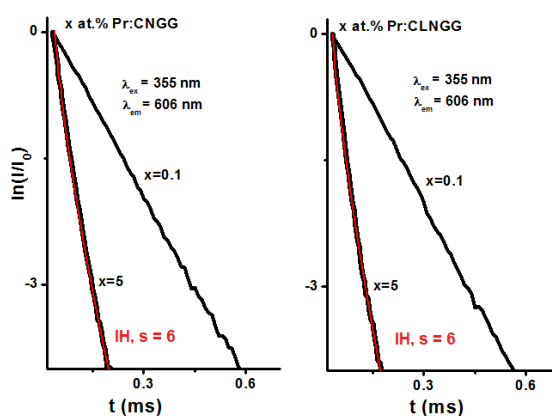


Figura 24. Curbe decay ale emisiei nivelului ${}^1\text{D}_2$ pentru ionii Pr^{3+} dopați în monocristale de tip CNGG și CLNGG.

Cel mai bun rezultat al fitării curbei experimentale de cinetică s-a obținut pentru interacția dipol-dipol, $s=6$. Din procedura de fitare a curbei de cinetica a emisiei nivelului 1D_2 , au fost determinate valorile pentru distanța critică între doi ioni Pr-Pr, ca fiind $R_0=20.6 \text{ \AA}$ pentru Pr:CNGG și $R_0=21.64 \text{ \AA}$ pentru Pr:CLNGG. Valorile micro-parametrilor de transfer C_{DA} , ce caracterizează interacția Pr-Pr, au fost determinați ca fiind $0.35 \times 10^{-48} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ pentru Pr:CNGG și, respectiv, $0.581 \times 10^{-48} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ pentru Pr:CLNGG. Ratele de transfer W_{DA} calculate sunt 4466 s^{-1} pentru Pr:CNGG respectiv 5650 s^{-1} pentru Pr:CLNGG.

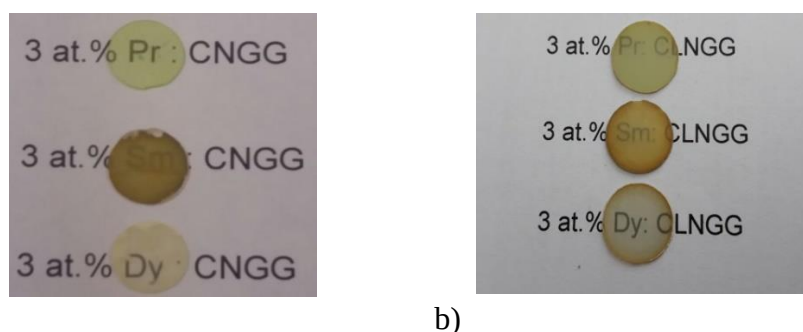
Toate rezultatele obținute indică faptul că Pr:CNGG și Pr:CLNGG sunt cristale laser promițătoare pentru emisia laser în domeniile spectrale roșu, albastru și portocaliu.

Rezultatele obținute în acest subcapitol fac subiectul unei lucrări științifice "Spectroscopic investigations of Pr doped CNGG and CLNGG single crystals", S. Hau, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, G. Stanciu, M. Enculescu, în evaluare la revista Journal of Alloys and Compounds.

IV.2. Ceramici policristaline CNGG și CLNGG dopate cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}

În ultimii douăzeci de ani, au fost intensificate eforturile privind înlocuirea monocristalelor în construcția de lasere cu ceramici policristaline transparente ca materiale alternative. Ceramicile transparente sunt corpuri policristaline formate din granule monocristaline cu orientare aleatorie una față de cealaltă. Acestea pot înlocui monocristalele pentru materiale izotrope sau în aplicații unde anizotropia proprietăților nu joacă un rol important. Ceramicile policristaline RE^{3+} :CNGG și RE^{3+} :CLNGG ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}$) investigate în cadrul tezei au fost obținute prin metoda reacției în stare solidă a materialului presinterizat. Tehnica bazată pe procese de reacție și formare a ceramicii în stare solidă și sinterizarea lor în vid este o metodă, care a fost elaborată în 1995 de către Dr. A. Ikesue la "Japan Center of Fine Ceramics Nagoya". Prin acest procedeu, s-au obținut pentru prima dată, ceramici transparente de granat de ytriu și aluminiu (YAG) dopat cu ioni Nd^{3+} , cu calitate optică comparabilă cu cea a monocristalelor. Totodată, pe aceste tipuri de ceramici a fost obținută emisie laser de înaltă performanță.

Acest subcapitol al tezei are ca scop investigarea proprietăților spectroscopice ale ceramicilor transparente CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} ($\text{RE}: \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}$), obținute prin sinteza în fază solidă, ca materiale alternative pentru monocristalele investigate în capitolele anterioare. Ceramicile de acest tip nu au mai fost investigate până în prezent.



a)

b)

Figura 25. Ceramici policristaline transparente de tip: a) CNGG și b) CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} (Pr, Sm, Dy).

Ceramicile transparente obținute sunt ilustrate în Figura 25ab. Procesul de obținere al acestor ceramici este unul dificil și de durată îndelungată, care încă necesită îmbunătățiri, pentru a se obține probe ceramice transparente de calitate laser. Aceste tipuri de ceramici nu au mai fost obținute până acum. Probele obținute au fost tăiate la grosimi de 0.5 mm și polisate la calitate laser, cu fețe perfect paralele, pentru investigații structurale și spectroscopice.

Investigarea spectroscopică

Pentru a evalua gradul de transparență optică al probelor ceramice obținute, s-au înregistrat spectre de transmisie în domeniul 200-2500 nm. În Figurile 26ab, 27ab și 28ab sunt prezentate spectrele de transmisie și de emisie pentru ceramicile CNGG și CLNGG dopate cu a) Sm^{3+} , b) Dy^{3+} și respectiv c) Pr^{3+} .

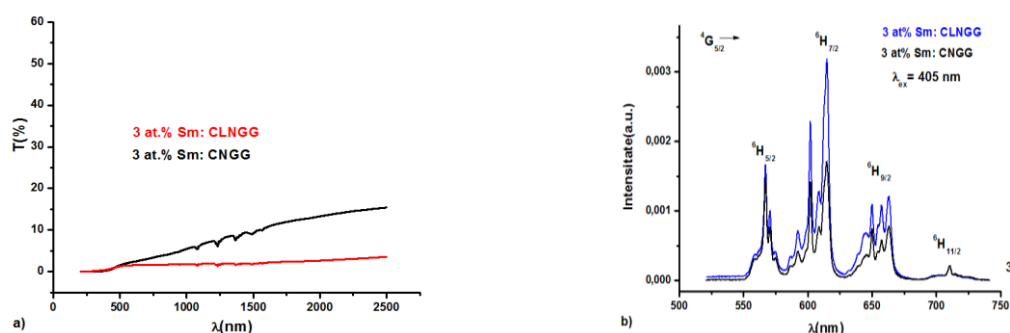


Figura 26 a) Spectre de transmisie și b) spectre de emisie pentru 3 at.% Sm:CLNGG ceramic

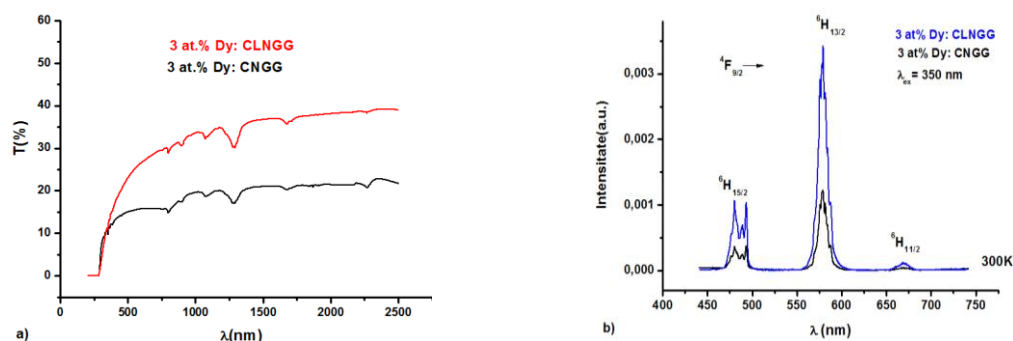


Figura 27 a) Spectre de transmisie și b) spectre de emisie pentru 3 at.% Dy:CLNGG ceramic

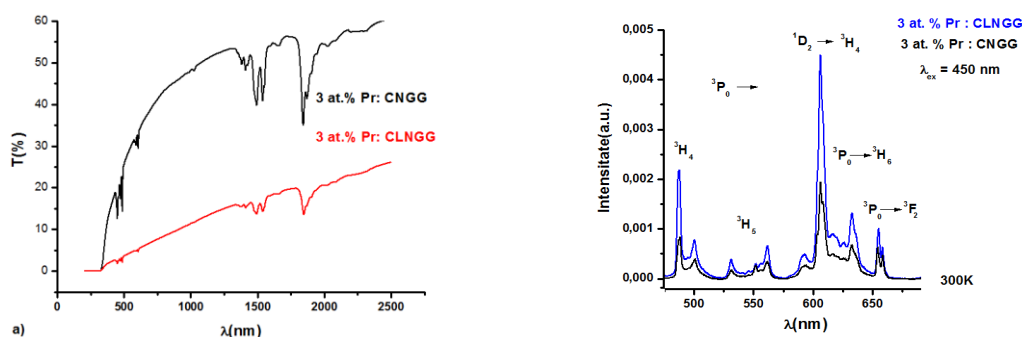


Figura 28 a) Spectre de transmisie și b) spectre de emisie pentru 3 at.% Pr:CLNGG ceramic

Cel mai bun grad de transparență optică a fost determinat ca fiind $\sim 60\%$ (*fără să se țină seama de pierderile Fresnel*) pentru proba Pr:CNGG dopată cu 3 at. % ioni Pr^{3+} . Pentru obținerea spectrelor de emisie în domeniul vizibil, la temperatura camerei (300K), s-au folosit lungimi de undă de excitare diferite, corespunzătoare ionilor dopanți: $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm în cazul ionilor Pr^{3+} , $\lambda_{\text{ex}}=405$ nm în cazul ionilor Sm^{3+} și respectiv $\lambda_{\text{ex}}=350$ nm în cazul ionilor Dy^{3+} .

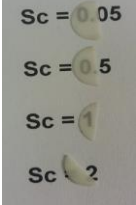
Rezultate obținute în cadrul acestui subcapitol indică faptul că tehnica de obținere al ceramicilor policristaline RE:CNGG și RE:CLNGG trebuie îmbunătățită, în vederea obținerii de ceramici cu un grad de transparență cât mai mare (minim 80% în domeniul 1 μm). Caracteristicile structurale și spectroscopice ale ceramicilor investigate sunt similare cu cele ale cristalelor anterior investigate.

Capitolul V. Ceramici policristaline $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ - YS_xAG dopate cu ioni Sm^{3+}

În acest subcapitol, sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind efectele compoziției asupra proprietăților spectroscopice ale ionului Sm^{3+} în ceramici policristaline de tip $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$. Au fost investigați compuși cu parametrul compozițional $x = 0.05, 0.5, 1$ și 2 , dopați cu diferite concentrații de ioni Sm^{3+} . Ceramicile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și spectroscopic și evaluate ca materiale laser sau fosfori în domeniul vizibil.

Ceramicile policristaline de tip $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($\text{Sm}:\text{YS}_x\text{AG}$), cu concentrații de 0.1, 1 și 3 at. % ioni Sm^{3+} și conținut de Sc^{3+} corespunzător parametrului compozițional $x = 0.05, 0.5, 1$ și 2 , au fost obținute prin reacție în stare solidă.

Tabel 10. Probe ceramice $\text{YS}_x\text{AG}:3 \text{ at.}\% \text{ Sm}$ ($x=0.05, 0.5, 1$ și 2).

Poze probe ceramice	Probe ceramice $\text{Sm}:\text{YS}_x\text{AG}$ dopate cu 3 at. % ioni Sm^{3+}	a [Å]	Dimensiune cristalite [nm]
	$\text{Sm}:\text{YSc}_{0.05}\text{AG}$	12.0074	1229
	$\text{Sm}:\text{YSc}_{0.5}\text{AG}$	12.078	788
	$\text{Sm}:\text{YSc}_1\text{AG}$	12.1648	513
	$\text{Sm}:\text{YSc}_2\text{AG}$	12.3216	644

Spectrele de absorbție

Spectrele de absorbție au fost măsurate sistematic pe probe ceramice $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$, cu parametrul compozițional $x = (0.05, 0.5, 1, 2)$, dopate cu ioni Sm^{3+} în concentrații de 0.1, 1 și 3 at.%. Toate spectrele de absorbție prezintă o deplasare spre albastru (către lungimi de undă mai mici) și o dezordine structurală mai mare, odată cu creșterea parametrului compozițional x (conținutul de Sc). Pentru a ilustra deplasarea către albastru, în Figura 29a este prezentat spectrul de absorbție în domeniul infraroșu la 10K al Sm^{3+} , corespunzător tranziției ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$. Aceeași dependență poate fi observată și în cazul tranzițiilor ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^6\text{P}_{5/2}$, în domeniul vizibil, la 300K, ilustrate în Figura 29b. Aceste tranziții prezintă un interes particular deosebit, datorită compatibilității spectrale între absorbția ionului Sm^{3+} și pompajul

cu diode laser la $\lambda=405$ nm. Considerând proba cu conținut de Sc^{3+} corespunzător parametrului compozițional $x=0.05$ ca referință, se observă că liniile se deplasează gradual cu parametrul compozițional x : cu mai mult de 21 cm^{-1} , pentru $x=2$, în tranziția din domeniul IR ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ și cu mai mult de 42 cm^{-1} , pentru $x=2$, în tranziția din domeniul vizibil ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^6\text{P}_{5/2}$.

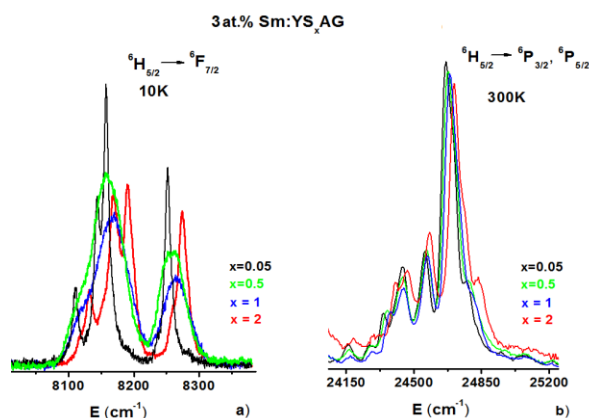


Figura 29ab. Spectrele de absorbție ale ionilor Sm^{3+} corespunzătoare tranzițiilor: ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}, {}^6\text{P}_{5/2}$.

Efectele de dezordine structurală pot fi observate în special la temperaturi joase (10K), în tranziția ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$. Spectrele de absorbție în probele cu conținut mic de Sc ($x=0.05$) au linii înguste care au formă aproape Lorentziană și se potrivesc practic cu cele ale Sm^{3+} în ceramici și cristale de YAG. Aceleași proprietăți pot fi observate și pentru conținut mai mare de Sc^{3+} ($x=2$) [$\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ -(YSAG)], care este de asemenea o fază structurală ordonată. Pentru valori intermediare ale parametrului compozițional ($x=0.5$ și 1), fracția de ocupare Sc/Al în pozițiile cationice octaedrice devine întâmplătoare și, prin urmare, structura multicentrică nerezolvată și structura Stark determină lărgirea neomogenă a liniilor de absorbție.

Spectre de emisie

Spectrele de emisie la temperatura camerei, pentru 3 at. % $\text{Sm}^{3+}:\text{YSc}_x\text{AG}$ ($x=0.05, 0.5, 1, 2$), obținute în urma excitării cu $\lambda_{\text{ex}}=405$ nm, prezintă o bandă intensă de emisie în domeniul portocaliu, la $\lambda=618$ nm, corespunzătoare tranziției ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (Figura 30).

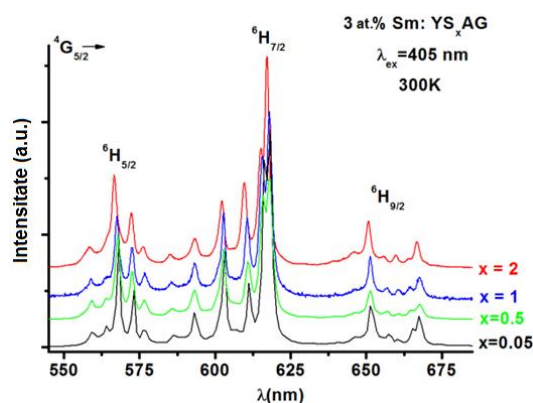


Figura 30. Spectrul de emisie în vizibil, la 300K, corespunzătoare tranzițiilor ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}, {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{H}_{9/2}$

De asemenea, spectrul conține trei benzi de emisie în domeniul vizibil, situate la 550-580 nm, 580-630 nm și 630-675 nm, asociate tranzițiilor $f-f$ ale ionilor Sm^{3+} , provenite de pe nivelul excitat $^4\text{G}_{5/2}$, pe nivelurile inferioare $^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2}$.

Pentru a obține mai multe informații cu privire la structura multicentrică a ionilor Sm^{3+} , structură indusă de co-doparea cu Sc^{3+} , au fost măsurate și analizate spectrele de emisie la temperaturi joase (10K). S-au urmărit efectele compoziționale în spectrele de emisie obținute în urma excitării cu diferite lungimi de undă (405nm, 465 nm și 477 nm), pe probe ceramice $\text{Sm:YS}_x\text{AG}$ ($x=0.05, 0.5, 1, 2$), cu concentrații de 0.1 și 3 at.% Sm^{3+} .

În Figura 31, sunt prezentate spectrele de emisie la 10K ale ionilor Sm^{3+} în probele $\text{Sm:YS}_x\text{AG}$ ($x = 0.05, 0.5, 1, 2$), corespunzătoare tranzițiilor $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ și respectiv $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, obținute în urma excitării selective cu lungimile de undă 405 nm, 465 nm și 477 nm.

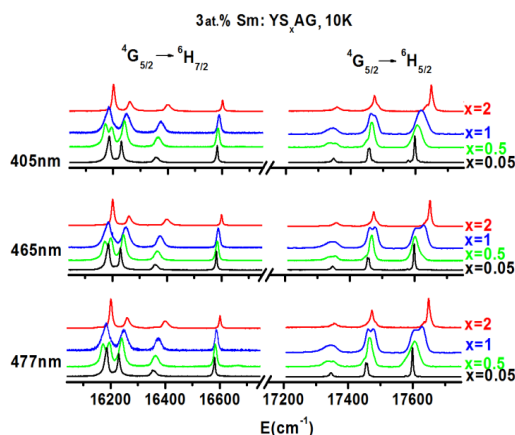


Figura 31. Spectre de emisie la 10K, corespunzătoare tranzițiilor $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ și $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$

În spectrele de emisie, se observă că, pentru probele cu conținut diferit de Sc ($x=0.05, 0.5, 1, 2$), tranzițiile de emisie prezintă modificări importante ale liniilor de emisie, în funcție de lungimea de undă de excitare. În primul rând, creșterea conținutului de Sc conduce la o deplasare spre albastru a liniilor de emisie, de până la 50 cm^{-1} pentru $x=2$, în comparație cu liniile de emisie pentru $x=0.05$. În al doilea rând, pentru compozițiile intermediare ($x=0.5$ și $x=1$), efectele de dezordine structurală (linii de emisie asimetrice cu lărgire neomogenă și schimbarea intensităților relative a unor linii de emisie sub selectare selectivă), sunt cauzate de substituția locală aleatorie a ionilor Al^{3+} cu ioni Sc^{3+} . Aceste perturbații ale câmpului cristalin local al Sm^{3+} induc despicări adiționale multipleților terminali ($^6\text{H}_{5/2}$ și $^6\text{H}_{7/2}$), care devin vizibile în spectrele de emisie, în urma excitării selective.

Din spectrele de absorbție și emisie, a fost determinată o schemă parțială de niveluri de energie ale ionului Sm^{3+} pentru proba $\text{Sm:Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (Sm:YSAG) ceramic.

Cinetica emisiei ionilor Sm^{3+}

Cinetica emisiei nivelului $^4\text{G}_{5/2}$ al Sm^{3+} a fost măsurată, monitorizând linia de emisie $\lambda_{em}=603 \text{ nm}$, cu excitare la $\lambda_{ex}=488 \text{ nm}$. Măsurătorile s-au efectuat pe probe $\text{Sm:YS}_x\text{AG}$ cu parametrul compozițional $x = 0.05, 0.5, 1, 2$ și concentrații diferite de Sm (0.1 și 3 at.%). Curbele de intensitate normalizate sunt prezentate în Figura 32. Timpii de viață măsurati sunt prezentați în Tabelul 11.

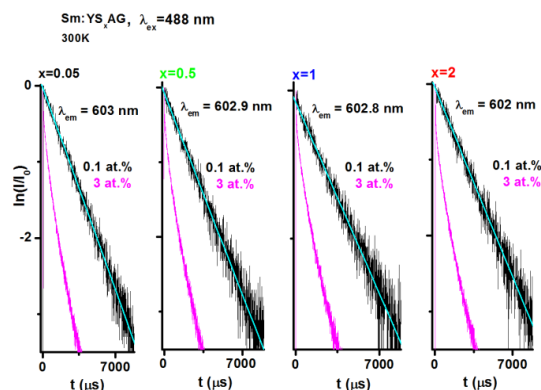


Figura 32. Cinetica emisiei nivelului $^4G_{5/2}$ al ionului Sm^{3+} în $Sm:YS_xAG$

Tabelul 11. Timpii de viață măsurați pentru nivelului $^4G_{5/2}$ al ionului Sm^{3+}

0.1 at. %Sm: YS_xAG	τ (ms)
$x=0.05$	2.6
$x=0.5$	2.62
$x=1$	2.7
$x=2$	2.8

Se poate observa că timpul de viață al emisiei nivelului $^4G_{5/2}$ pentru 0.1 at.% Sm crește odată cu creșterea conținutului de Sc. Timpii de viață măsurați pot fi considerați timpi reali ai ionilor izolați Sm^{3+} , deoarece diferența între nivelul metastabil $^4G_{5/2}$ și nivelul inferior $^6F_{11/2}$ al Sm^{3+} în YS_xAG ($\Delta E = 6800 \text{ cm}^{-1}$) este de opt ori mai mare decât energia fononilor din rețeaua gazdă. La concentrații mai mari (3 at.% Sm), toate curbele de cinetică a emisiei sunt ne-exponențiale. Există câteva cauze care pot explica ne-exponențialitatea curbelor de cinetică: (a) transferul de energie prin relaxare încrucișată pe nivelurile intermediare ale aceluiași centru; (b) transfer de energie între centri diferiți ai Sm^{3+} și (c) excitația simultană a centrilor Sm^{3+} (cu rate radiative și neradiative diferite).

Rezultatele obținute în acest subcapitol au fost publicate în lucrarea științifică: “Compositional dependence of optical properties of Sm^{3+} -doped $Y_3Sc_xAl_{5-x}O_{12}$ polycrystalline ceramics”, C. Gheorghe, A. Lupei, S. Hau, F. Voicu, A. M. Vlaicu, J. Alloys Compd. **683** (2016) 547.

Capitolul VI. Corelare structură-proprietăți-funcționalitate

În cadrul tezei, au fost investigate materiale cristaline de tip granat (CNGG, CLNGG și YSAG) dopate cu ioni RE^{3+} (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) sub forma de monocristale și ceramici policristaline (Figura 33). Cristalele CNGG și CLNGG dopate cu ioni RE^{3+} au fost investigate din punct de vedere spectroscopic în vederea evaluării parametrilor și proprietăților optice ale ionilor dopanți.

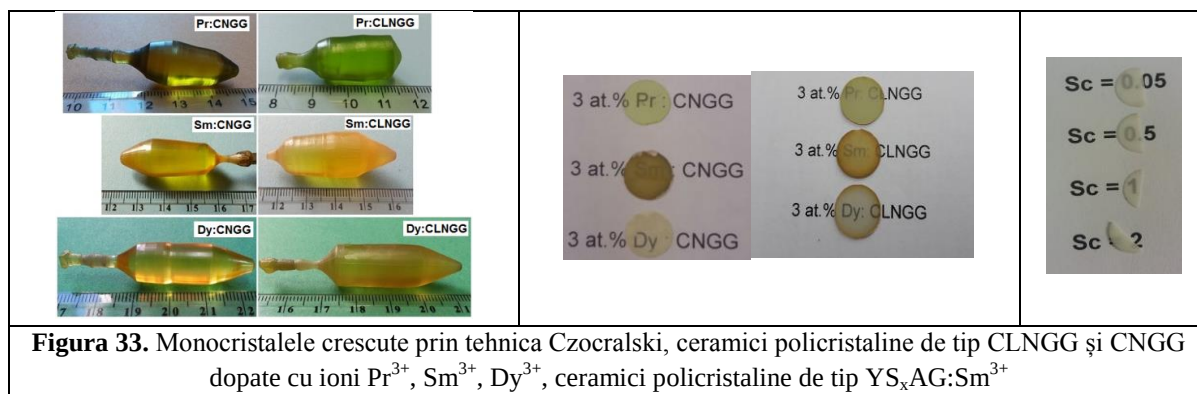


Figura 33. Monocristalele crescute prin tehnica Czocralski, ceramici policristaline de tip CLNGG și CNNG dopate cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , ceramici policristaline de tip $\text{YS}_x\text{AG}:\text{Sm}^{3+}$

Structura dezordonată a compușilor CNNG și CLNGG în comparație cu structura ordonată a YAG-ului, se observă în Figura 34 în care sunt prezentate spectrele de absorbție la 10K ale ionilor Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} în cele trei materiale. Se observă că, în cazul CNNG și CLNGG, liniile sunt largite neomogen și deplasate față de YAG, rezoluția se pierde iar tranzițiile optice se manifestă ca benzi largi, fiind anvelope ale liniilor ce corespund diferiților centri. Lărgimea acestor benzi este de aproximativ 3-4 ori mai mare decât în cazul YAG-ului. Datorită dezordinii compoziționale, aceste benzi rămân largi chiar și la temperaturi joase.

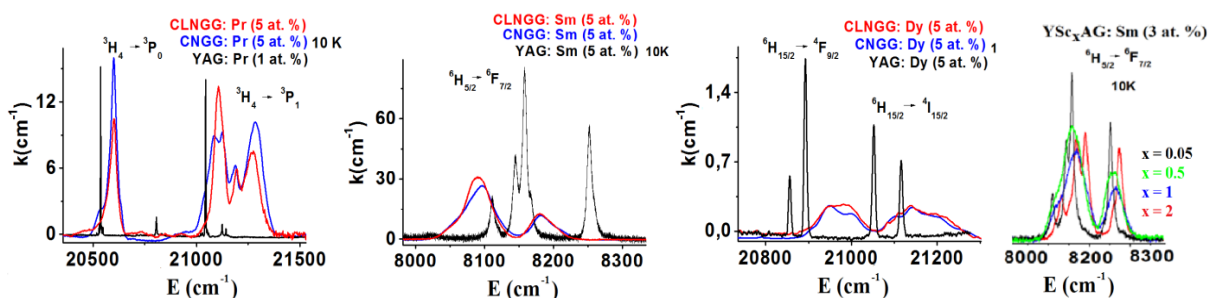


Figura 34. Comparație între structura ordonată a YAG-ului cu structura dezordonată a gazdelor CNNG CLNGG și YS_xAG dopate cu ioni Pr^{3+} , Sm^{3+} și Dy^{3+}

Au fost analizate spectrele de absorbție și emisie ale ionilor RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}$) la temperatura camerei și temperaturi joase, pentru a putea obține nivelurile de energie atribuite fiecărui ion RE^{3+} dopat în cristale de tip CNNG și CLNGG.

Analiza Judd-Ofelt (JO) a fost aplicată spectrelor de absorbție la temperatura camerei, pentru a putea estima proprietățile radiative ale ionilor RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}$) dopați în cristale CNNG și CLNGG (Tabelul 12).

Tabelul 12. Parametrii fenomenologici JO caracteristici ionilor RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}$) dopați în cristale CNNG și CLNGG.

RE^{3+}	Pr		Sm		Dy	
Material	CNNG	CLNGG	CNNG	CLNGG	CNNG	CLNGG
$\Omega_t (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_2 = 3.61$	$\Omega_2 = 4.54$	$\Omega_2 = 3.06$	$\Omega_2 = 4.19$	$\Omega_2 = 5.04$	$\Omega_2 = 5.29$
	$\Omega_4 = 3.58$	$\Omega_4 = 4.49$	$\Omega_4 = 3.89$	$\Omega_4 = 4.4$	$\Omega_4 = 1.81$	$\Omega_4 = 1.49$
	$\Omega_6 = 1.25$	$\Omega_5 = 4.49$	$\Omega_6 = 2.60$	$\Omega_6 = 2.49$	$\Omega_6 = 1.53$	$\Omega_6 = 1.37$

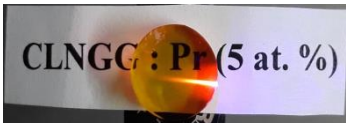
Efectele de structură și compoziție asupra proprietăților optice ale ionilor RE^{3+} ($RE = Pr, Sm, Dy$) dopați în materialele cu structură parțial dezordonată investigate (cristale CNGG și CLNGG și ceramici policristaline $YS_{0.05}AG$), comparativ cu cristalul YAG, s-au observat în principalele tranziții de emisie caracteristice fiecărui ion RE^{3+} ($RE = Pr, Sm, Dy$) (Tabel 13). De asemenea, au fost calculate secțiunile eficace de emisie caracteristice tranzițiilor de emisie cu potențial laser.

Tabelul 13. Lungimi de undă și secțiuni eficace caracteristice tranzițiilor de emisie cu potențial laser.

Ion RE^{3+}	Tranziție	CNGG cristal	CLNGG cristal	$YS_{0.05}AG$ ceramic	YAG cristal
Pr^{3+}	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ $\sigma_{em} (cm^2)$	$\lambda=488 \text{ nm}$ 5.72×10^{-20}	$\lambda=487.6 \text{ nm}$ 7.48×10^{-20}	- -	$\lambda=487 \text{ nm}$ 0.19×10^{-20}
	$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ $\sigma_{em} (cm^2)$	$\lambda=656 \text{ nm}$ 1.97×10^{-19}	$\lambda=658 \text{ nm}$ 2.96×10^{-19}	- -	- -
	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ $\sigma_{em} (cm^2)$	$\lambda=606 \text{ nm}$ 0.48×10^{-20}	$\lambda=606 \text{ nm}$ 0.51×10^{-20}	- -	- -
Sm^{3+}	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ $\sigma_{em} (cm^2)$	$\lambda=615 \text{ nm}$ 0.87×10^{-21}	$\lambda=615 \text{ nm}$ 1×10^{-21}	$\lambda=618 \text{ nm}$ 0.84×10^{-21}	$\lambda=617 \text{ nm}$ 7.5×10^{-21}
Dy^{3+}	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ $\sigma_{em} (cm^2)$	$\lambda=579 \text{ nm}$ 3.37×10^{-21}	$\lambda=579 \text{ nm}$ 3.38×10^{-21}	- -	$\lambda=583 \text{ nm}$ 3×10^{-21}

În Tabelul 14 sunt prezentate luminescența ionilor RE^{3+} ($RE=Pr, Sm, Dy$) dopați în probe monocristaline CNGG și CLNGG, la excitare cu $\lambda=457 \text{ nm}$ a unui laser cu argon.

Tabelul 14. Luminescența ionilor RE^{3+} dopați în cristale CNGG și CLNGG.

Ion RE^{3+}	CNGG	CLNGG	Domeniu spectral
Pr^{3+}			$\lambda_{ex}=457 \text{ nm}$ $\lambda_{em}=\text{roșu}$
Sm^{3+}			$\lambda_{ex}=457 \text{ nm}$ $\lambda_{em}=\text{portocaliu}$
Dy^{3+}			$\lambda_{ex}=457 \text{ nm}$ $\lambda_{em}=\text{galben}$

Cinetica emisiei nivelului metastabil excitat, caracteristică fiecărui ion RE^{3+} ($RE = Pr, Sm, Dy$) în parte, a fost analizată cu ajutorul modelului Inokuti- Hirayama (IH). Astfel, s-a stabilit tipul de interacție ce caracterizează transferul de energie între ionii RE^{3+} - RE^{3+} , la concentrații mari de ioni RE^{3+} în cristalele CNGG și CLNGG investigate. Micro-parametrul de transfer C_{DA} , împreună cu alți parametrii caracteristici transferului de energie, sunt prezentați în Tabelul 15.

Tabelul 15. Parametrii de transfer ce caracterizează interacțiile dintre ionii RE^{3+} ($RE = Pr, Sm, Dy$) dopați în cristale CNGG și CLNGG. În paranteze sunt specificate concentrațiile reale de dopant în cristalele respective.

Ion RE^{3+}	Cristal	IH (s)	$C_{DA} (m^6 s^{-1})$	$R_0 (\text{\AA})$	$W_{DA}(s^{-1})$	Nivel metastabil	$\tau_{mas} (\mu s)$	$\tau_{rad} (\mu s)$
Pr^{3+} (1.8 at.%)	CNGG	6	0.35×10^{-48}	20.6	4466	1D_2	136	224
	CLNGG	6	0.58×10^{-48}	21.64	5650		115	177
Sm^{3+} (3.33 at.%)	CNGG	6	5.31×10^{-53}	6.59	525	$^4G_{5/2}$	1000	1580
	CLNGG	6	7.01×10^{-53}	6.86	691		950	1500
Dy^{3+} (4.2 at.%)	CNGG	6	0.512×10^{-52}	11.8	1848	$^4F_{9/2}$	438	550
	CLNGG	6	0.908×10^{-52}	12.413	2481		332	559

Ansamblul rezultatelor obținute demonstrează că materialele gazdă investigate (CNGG, CLNGG și YS_xAG) dopate cu ioni RE^{3+} ($RE=Pr, Sm, Dy$) sunt potențiale materiale laser cu emisie în domeniile: roșu, albastru și portocaliu în cazul ionului Pr^{3+} , portocaliu în cazul ionului Sm^{3+} și respectiv galben în cazul ionului Dy^{3+} .

Capitolul VII. Concluzii generale și perspective

Studiile prezentate în cadrul tezei de doctorat au fost bazate pe investigații structurale, morfologice și spectroscopice de înaltă rezoluție pe mai multe tipuri de materiale de tip granat, cu structură parțial dezordonată, dopate cu ioni RE^{3+} ($RE=Pr, Sm, Dy$), în scopul evaluării potențialului de emisie laser în domeniul vizibil. Materialele studiate și problematica specifică fiecăruia dintre acestea au fost:

a) Cristale de tip $Ca_3(Nb,Ga)_5O_{12}$ (CNGG) și $Ca_3(Li,Nb,Ga)_5O_{12}$ (CLNGG) dopate cu ioni RE^{3+} ($Pr^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}$).

Cristalele de tip RE^{3+} :CNGG și RE^{3+} :CLNGG au fost obținute prin metoda de creștere Czochralski. Acestea au fost caracterizate structural prin măsuratori de difracție de raze X, din care s-au calculat constantele de rețea pentru fiecare cristal. Spectrele de raze X au confirmat fază unică de granat în toate probele investigate. Prin metoda spectrometriei de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES), au fost determinați coeficienții efectivi de segregare ai ionilor RE^{3+} dopați, precum și compozițiile chimice ale cristalelor obținute.

De asemenea, cristalele RE^{3+} :CNGG și RE^{3+} :CLNGG au fost investigate prin spectroscopie optică de înaltă rezoluție (cărora s-au determinat mărimi de interes spectroscopic și laser: probabilități de emisie spontană pentru tranzițiile de dipol electric ($A_{JJ'}^{ed}$).

), timpi de viață radiativi (τ_r) și rapoartele de ramificare ale fluorescenței ($\beta_{JJ'}$), pentru diferite niveluri ale ionilor investigați. De asemenea, au fost estimate secțiunile eficace de absorbție și de emisie pentru diferite lungimi de undă, caracteristice ionilor dopanți (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}). Dinamica de relaxare a nivelurilor metastabile ale ionilor RE^{3+} (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+}) a fost evaluată cu modelul Inokuti-Hirayama, iar rezultatele obținute sugerează că în cadrul sistemelor investigate, interacțiunile dominante între ionii RE^{3+} sunt cele de tip dipol-dipol. Parametrii de transfer de energie au fost de asemenea calculați.

Rezultatele obținute pe cristalele $\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$, unde $\text{RE}=\text{Pr}$, Sm , Dy , evidențiază faptul că acestea sunt potențiale materiale pentru obținerea de emisie laser în domeniul vizibil (în domeniile spectrale roșu, albastru și portocaliu în cazul Pr^{3+} , în domeniul portocaliu pentru Sm^{3+} și în galben pentru Dy^{3+}).

b) Ceramici policristaline de tip $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ (CNGG) și $\text{Ca}_3(\text{Li,Nb,Ga})_5\text{O}_{12}$ (CLNGG) dopate cu ioni RE^{3+} (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}).

Ceramici policristaline de tip $\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$ au fost obținute prin metoda bazată pe sinteza în stare solidă și analizate structural prin difracție de raze X. Difractogramele obținute au confirmat fază unică de granat în toate probele investigate. Spectrele de transmisie, măsurate pe ceramicile obținute, prezintă un grad de transparență cuprins între 16 și 60%. Ceramicile policristaline au fost investigate și din punct de vedere spectroscopic, iar datele obținute demonstrează că liniile principale de emisie ale ionilor dopanți RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Pr}$, Sm , Dy), sunt identice cu cele obținute în cristale de același tip. Acest lucru demonstrează că ceramicile transparente policristaline pot fi utilizate ca materiale alternative în vederea obținerii de emisie laser în domeniul vizibil.

c) Ceramici policristaline de tip Sm: $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{A}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=0.05, 0.5, 1, 2$)

Ceramicile policristaline de tip $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{A}_{5-x}\text{O}_{12}$, cu diferite concentrații de ioni Sm^{3+} și conținut variabil de Sc ($x = 0.05, 0.5, 1, 2$), au fost de asemenea preparate prin tehnica reacției în stare solidă. Investigațiile structurale prin difracție de raze X au confirmat fază unică de granat în toate probele investigate. S-a constatat o creștere liniară a constantei de rețea odată cu creșterea conținutului de Sc^{3+} . Investigațiile spectroscopice de înaltă rezoluție (spectre de absorbție, emisie și cinetica emisiei) efectuate la diferite temperaturi (10-300K), au evidențiat o deplasare a liniilor spectrale spre lungimi de undă mai mici odată cu creșterea parametrului compozițional x .

S-a constatat că probele ceramice de tip $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{A}_{5-x}\text{O}_{12}$ cu parametrul compozițional $x=0.05$ și $x=2$, prezintă fază structurală ordonată, fapt care se observă atât în spectrele de absorbție cât și de emisie, unde liniile sunt înguste și se potrivesc cu cele obținute pe $\text{Sm}:\text{YAG}$ ceramic și cristal. Pentru valori intermediare ale parametrului compozițional ($x=0.5$ și 1), structura multicentrică nerezolvată cauzează lărgirea neomogenă a liniilor spectrale.

Datorită compoziției chimice complexe a ceramicilor de tip $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{A}_{5-x}\text{O}_{12}$, există posibilități multiple de ocupare a pozițiilor cationice, lucru care induce dezordine structurală puternică și structură multicentrică, fapt ce influențează proprietățile spectroscopice și de emisie laser ale ionilor Sm^{3+} . Rezultatele obținute arată că $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{A}_{5-x}\text{O}_{12}$ constituie un nou sistem luminescent cu aplicații pentru fosfori sau materiale laser, cu emisie în domeniul spectral portocaliu.

În viitor, vor fi continuate cercetările asupra cristalelor de tip $\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$ și $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}$), în scopul obținerii de emisie laser în domeniul spectral vizibil caracteristic fiecărui ion dopant. De asemenea, se vor intensifica eforturile pentru optimizarea procesului de obținere a ceramicilor policristaline $\text{RE}^{3+}:\text{CNGG}$, $\text{RE}^{3+}:\text{CLNGG}$ și $\text{Sm}:\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$, în scopul obținerii de ceramici cu un grad de transparență cât mai ridicat.

Ștefania HĂU

Lista lucrărilor publicate

- [19] **S. Hau**; C. Gheorghe; L. Gheorghe; F. Voicu; M. Greculeasa; G. Stanciu; M. Enculescu, "Spectroscopic investigations of Pr^{3+} ions doped CNGG and CLNGG single crystals", trimisa spre publicare la *J. Alloys Compd.*
- [18] L. Gheorghe, M. Greculeasa, F. Voicu, C. Gheorghe, **S. Hau**, A. M. Vlaicu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk, "Crystal growth and structural characterization of Sm^{3+} , Pr^{3+} and Dy^{3+} -doped CNGG and CLNGG single crystals", *Opt. Mater.* **84** (2018) 335.
- [17]. O. Vorona, R. P. Yavetskiy, M. V. Dobrotvorskaya, A. G. Doroshenko, S. V. Parkhomenko, A. V. Tolmachev, D. Yu. Kosyanov, L. Gheorghe, C. Gheorghe, **S. Hau**, M. Enculescu, "1532 nm sensitized luminescence and up-conversion in Yb, Er:YAG transparent ceramics", *Opt. Mater.* **77** (2018) 221.
- [16]. C. Gheorghe, **S. Hau**, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, M. Enculescu, K. N. Belikov, E. Yu. Bryleva, O. V. Gaiduk, "Yellow laser potential of cubic $\text{Ca}_3(\text{Nb}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ and $\text{Ca}_3(\text{Li}, \text{Nb}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ single crystals", *J. Alloys Compd.* **739** (2018) 806. Autorii C. Gheorghe și S. Hau au contribuit în mod egal la această lucrare.
- [15]. I. O. Vorona, R. P. Yavetskiy, A. G. Doroshenko, S. V. Parkhomenko, A. V. Tolmachev, V. N. Baumer, D. Yu. Kosyanov, V. I. Vovna, V. G. Kuryavii, M. Greculeasa, L. Gheorghe, **S. Hau**, C. Gheorghe, G. Croitoru, "Structural-phase state and lasing of 5-15 at% $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ optical ceramics", *J. Eur. Cer. Soc.* **37**(13) (2017) 4115.
- [14]. C. Gheorghe, **S. Hau**, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Greculeasa, A. Achim, M. Enculescu, "Optical properties of Sm^{3+} doped $\text{Ca}_3(\text{Nb}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_3(\text{Li}, \text{Nb}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ single crystals", *J. Lumin* **186** (2017) 175.
- [13]. V. Lupei, A. Lupei, **S. Hau**, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Structural and electron-phonon interaction effects in optical spectra of Pr^{3+} and Sm^{3+} in YAG", *J. Alloys Compd.* **706** (2017) 176.
- [12]. A. Lupei, V. Lupei, **S. Hau**, "Vibronics in optical spectra of Yb^{3+} and Ce^{3+} in YAG and Y_2O_3 ceramics", *Opt. Mater.* **63** (2017) 143.
- [11]. C. Gheorghe, A. Lupei, **S. Hau**, F. Voicu, A. M. Vlaicu, "Compositional dependence of optical properties of Sm^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ polycrystalline ceramics", *J. Alloys Compd.* **683** (2016) 547.
- [10]. F. Khaled, P. Loiseau, F. Voicu, A. Achim, **S. Hau**, C. Gheorghe, G. Croitoru, N. Pavel, L. Gheorghe, G. Aka, "Spectroscopic properties and laser performances of Yb:LGSB nonlinear optical crystal", *J. Alloys Compd.* **688** (A) (2016) 510.
- [9]. A. Lupei, V. Lupei, **S. Hau**, C. Gheorghe, F. Voicu, "Structure and temperature effects on Nd^{3+} spectra in polycrystalline mixed scandium aluminum garnets $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ", *Opt. Mater.* **47** (2015) 465.
- [8]. C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, **S. Hau**, R. D. Avram, G. Stanciu, "Optical properties of Sm^{3+} doped strontium hexa-aluminate single crystals", *J. Alloys Compd.* **622** (2015) 296.
- [7]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, **S. Hau**, A. Ikesue, "Multicenters in Ce^{3+} visible emission of YAG ceramics", *Opt. Mater.* **37** (2014) 727.
- [6]. A. Lupei, V. Lupei, A. Ikesue, C. Gheorghe, **S. Hau**, "Nd $\rightarrow$ Yb energy transfer in (Nd, Yb): Y_2O_3 transparent ceramics", *Opt. Mater.* **32** (10) (2010) 1333.
- [5]. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, **S. Hau**, "Judd-ofelt analysis of Nd^{3+} in CLNGG single crystals", *JOAM.* **12** (4) (2010) 818.
- [4]. V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, C. Gheorghe, **S. Hau**, "Sensitization of Yb^{3+} emission in laser oxide ceramics", *Rom. Rep. Phys.* **62** (3) (2010) 429.
- [3]. A. Lupei, A. Achim, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, **S. Hau**, " RE^{3+} doped SrWO_4 as laser and nonlinear active crystals", *Rom. J. Phys.* **54** (9-10) (2009) 919.

- [2]. S. Georgescu, A. M. Voiculescu, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, **S. Hau**, "Luminescence efficiency of europium doped LGS, LGT, and LGN crystals", *OAM-RC* **4** (12) (2010) 1937.
- [1]. D. Apostol, P. C. Logofatu, **S. Florea**, V. Damian, I. Iordache, M. Bojan, "Accurate calibration of grating pitch", *JOAM* **10** (2) (2008) 352.

PROCEEDINGS LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

- [1] A. Lupei, A. Achim, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe, **S. Hau**, "RE³⁺ doped SrWO₄ as laser and nonlinear active crystals", Proceedings of International Conference, MODERN LASER APPLICATIONS", INDLAS, Second Edition 2008, May 20-23, 2008, Bran, Romania; *JOAM - Symposia*, **1** (4) (2009) 666-669.

Lucrări prezentate la CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

- [18]. **S. Hau**, C. Gheorghe, L. Gheorghe, F. Voicu, M. Gresculeasa, M. Enculescu, "Optical properties of Pr³⁺ doped Ca₃(Nb,Ga)₅O₁₂ single crystals", TIM 2018 Physics Conference, 26-28 mai, Timisoara, Romania (poster presentation).
- [17]. L. Gheorghe, F. Voicu, M. Gresculeasa, A. Achim, F. Khaled, P. Loiseau, G. Aka, **S. Hau**, C. Gheorghe, G. Croitoru, "Pure and Yb-doped La_xGd_ySc_{4-x-y}(BO₃)₄ incongruent Borate type crystal: Czochralski growth, NLO properties, and laser performances" , Timisoara, Romania, 25-27 Mai 2017 (invited lecture).
- [16]. F. Voicu, L. Gheorghe, M. Gresculeasa, A. Achim, C. Gheorghe, **S. Hau**, "Growth and optical properties of Sm³⁺ doped Ca₃(Nb,Ga)₅O₁₂ and Ca₃(Li,Nb,Ga)₅O₁₂ single crystals", Timisoara, Romania, 25-27 Mai 2017 (P08-poster presentation).
- [15]. **S. Hau**, C. Gheorghe, L. Gheorghe, I. Porosnicu, A. Crisan, "Luminescence properties and energy transfer of Sm³⁺ and Dy³⁺ co-doped Ca₃(Li,Nb, Ga)₅O₁₂:Ce³⁺ novel phosphors under UV excitation", Timisoara, Romania, 25-27 Mai 2017 (P02-poster presentation).
- [14]. V. Lupei, A. Lupei, C. Gheorghe, **S. Hau**, A. Ikesue, "Dynamics of Sensitization in (Cr,Nd,Yb):YAG Ceramics, 19th Conference of Dynamical Processes in excited states of Solids", Paris, Franta, 17-22 iulie 2016 (poster presentation).
- [13]. A. Lupei, V. Lupei, **S. Hau**, C. Gheorghe, A. Ikesue, "Electron-phonon interaction of Pr³⁺ and Sm³⁺ in YAG, 19th Conference of Dynamical Processes in excited states of Solids", Paris, Franta, 17-22 iulie 2016 (poster presentation).
- [12]. **S. Hau**, C. Gheorghe, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, M. Gresculeasa, M. Enculescu, O. Toma, "Crystal growth and spectroscopic investigation of Sm³⁺ doped CNGG and CLNGG crystals", IBWAP 2016, Constanta, Romania, 7-9 iulie 2016 (poster presentation).
- [11]. C. Gheorghe, A. Lupei, **S. Hau**, F. Voicu, A. M. Vlaicu, M. Enculescu, L. Gheorghe, "Compositional dependence of optical properties of Sm³⁺-doped Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ polycrystalline ceramics", 4th International conference on RARE EARTH MATERIALS, REMAT 2015, Wroclaw, Poland, 26-28 October 2015 (poster presentation).
- [10]. **S. Hau**, C. Gheorghe, A. Lupei, and L. Gheorghe, "Optical properties of Sm³⁺: CLNGG polycrystalline ceramics", 4th International conference on RARE EARTH MATERIALS, REMAT 2015, Wroclaw, Poland, 26-28 October 2015 (poster presentation).
- [9]. V. Lupei, A. Lupei, **S. Hau**, C. Gheorghe, F. Voicu, "Compositional disorder effects in the spectra of Nd³⁺ in Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ ceramics", 9th International Conference on F-Elements, 06-09, September 2015, UK, Oxford (poster presentation).
- [8]. F. Voicu, C. Gheorghe, **S. Hau**, L. Esposito, J. Hostasa, "Sm³⁺:YSAG transparent ceramic", 10th Laser Ceramics Symposium (LCS), International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 1-5 December 2014, Wroclaw, POLONIA (poster presentation).
- [7]. F. Voicu, C. Gheorghe, **S. Hau**, L. Esposito, J. Hostasa, "Preliminary results on Sm³⁺:YSAG transparent ceramic", 5th International Student Conference on Photonics, Orastie, Romania, 23-26 September 2014; presentation P.09 (poster presentation).
- [6]. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, **S. Hau**, and A. Ikesue, "Perturbed centers in visible emission of Ce³⁺:YAG ceramic", 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), 13-18 July, 2014, Wroclaw, Poland; presentation P 25 (poster presentation).

- [5]. A. Lupei, V. Lupei, A. Ikesue, C. Gheorghe, **S. Hau**, "Nd→Yb energy transfer in (Nd,Yb):Y₂O₃ transparent ceramics", 5th Intern. Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-2009), 3-5 September 2009, Pisa, Italy (invited lecture); Book of Abstracts, ISBN 978-88-8492-638-8, p. 53 (2009).
- [4]. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, **S. Hau**, "Intensity of the f-f transitions of Nd³⁺ in CLNGG single crystals", 5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM-2009), 3-5 September 2009, Pisa, Italy, presentation PA12; Book of Abstracts, ISBN 978-88-8492-638-8, p. 24 (2009).
- [3]. A. Lupei, V. Lupei, A. Ikesue, C. Gheorghe, **S. Hau**, "Spectroscopic investigations of (Nd, Yb) in Y₂O₃ transparent ceramics", Micro-to Nano-Photonics II - ROMOPTO 2009 Conference, August 31 - Sept. 03, 2009, Sibiu, Romania, *presentation I.P.1*.
- [2]. C. Gheorghe, A. Lupei, V. Lupei, L. Gheorghe, **S. Hau**, "Judd-ofelt analysis of Nd³⁺ in CLNGG single crystals", 10th International Balkan Workshop on Applied Physics (IBWAP), July 6-8, 2009, Constanta, Romania, presentation S1-P64; Book of Abstracts, ISBN 978-973-614-507-0 (2009).p. 87.
- [1]. V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, **S. Florea**, "Spectroscopic properties of Chromium doped Sc₂O₃ ceramics", CLEO-Europe 2009 Conf., June 14-19, 2009, Munich, Germany, paper CAP.17.