

Titlul proiectului: “Procese de upconversie infraroșu-infraroșu și infraroșu-ultraviolet în fosfori dopați cu ioni de pământuri rare”

REZULTATE OBTINUTE ÎN 2012. În cadrul acestei etape au fost studiate proprietățile de luminescență ale fosforilor dopați cu Er^{3+} și codopați cu Yb^{3+} și o posibilă aplicare în depoluarea apelor reziduale.

Pentru fosforii cu conversie superioară (upconversie) emisia fotonilor are loc de pe nivele energetice situate mai sus decât energia fotonilor de pompaj. Sistemul $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ este unul dintre cele mai eficiente pentru emisia în vizibil (verde și roșu) la pompaj în IR. În cadrul acestei etape am extins domeniul de investigare la studiul emisie în UV și violet. În Fig. 1 sunt prezentate principalele procese de conversie superioară într-un sistem dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} care duc la emisie în IR (tranziția $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) roșu ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), verde ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), violet ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) și UV ($^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Pompajul s-a făcut la 980 nm, radiația de pompaj fiind absorbită în principal de Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) și transferată Er^{3+} .

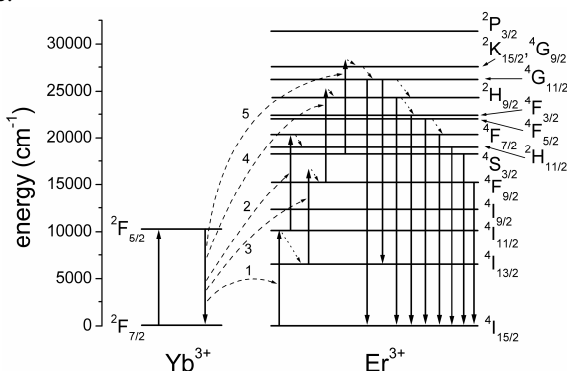


Fig. 1. Schemele de nivele de energie ale Er^{3+} și Yb^{3+} și principalele procese de transfer de energie (săgeți curbe). Săgețile întrerupte reprezintă procese multifononice. (S. Georgescu et al., Physica B 413 (2013) 55).

1. Sinteza și caracterizarea structurală a fosforilor. Au fost utilizate următoarele metode de sinteză:

(1.1) *Metoda Pechini sol-gel.* Metoda a fost utilizată pentru sinteza nanopulberilor de langasit ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – LGS) dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} și langasit dopat cu Eu^{3+} . Etapele metodei, în cazul sintezei LGS:Er:Yb, sunt prezentate în diagrama din Fig. 2. Azotații de lantan, erbiu, ytterbiu și galiu sunt dizolvați în etylen glycol (EG). Se adaugă acid citric și se amestecă până se obține o soluție omogenă și transparentă. În această metodă, acidul citric este agent de chelare iar EG este solvent și agent de polimerizare. După dizolvarea completă a acidului citric se adaugă TEOS (tetra-ethyl-ortho-silicate) ca sursă de siliciu. După hidroliza TEOS, are loc polimerizarea (10 ore la 135°C). Urmează ‘arderea’ la 400°C și tratamente termice (5 ore în aer) la 750°C , 800°C , 900°C și 1000°C . Menționăm ca sinteza prin metoda sol-gel a nanopulberilor de LGS nu a mai fost raportată până acum în literatură.

(1.2) *Reacție în fază solidă.* În acest caz, se pornește de la oxizii metalelor. Se amestecă într-un mojar de agat și se tratează termic la temperaturi apropiate de temperatură de topire. În cazul langatului ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ – LGT), tratamentul termic a avut loc în aer, timp de 35 ore, la 1350°C .

(1.3) *Metoda hidrotermală.* Această metodă a fost folosită pentru sinteza nanocristalelor de NaYF_4 dopate cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Ca agenți de chelare s-au folosit EDTA (acid etilendiamintetraacetic), acid citric și citrat de sodiu. Materialele folosite au fost azotații de yttriu, erbiu și ytterbiu și fluorura de sodiu (NaF). Soluția apoasă de azotați a fost amestecată cu soluția apoasă de agent de chelare până la obținerea unui complex alb. S-a adăugat apoi soluția apoasă de NaF și s-a amestecat o oră. Soluția rezultată a fost introdusă într-o autoclavă placată cu Teflon, încălzită până 155°C cu $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$, menținută la această temperatură 48 ore și răcită cu $0.08^\circ\text{C}/\text{min}$. Precipitatul obținut a fost separat prin centrifugare, spălat cu apă deionizată și uscat la 40°C .

Pentru caracterizarea structurală am folosit difracția de raze X și spectroscopia FTIR (Fourier Transform InfraRed).

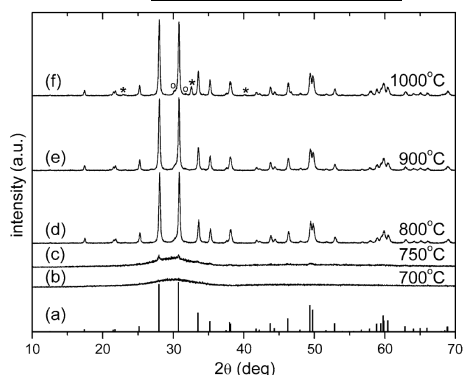


Fig. 3. Difractograme de raze X pentru nanopulberi de LGS:Er:Yb tratate termic în aer comparate cu tiparul standard pentru LGS (ICCD 72-2249). (A.M. Voiculescu et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 64 (2012) 667).

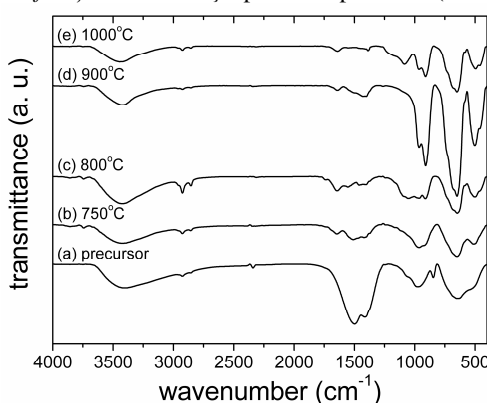


Fig. 4. Spectrele FTIR ale nanopulberilor de LGS:Eu tratate termic la diferite temperaturi și ale precursorului, pulberi sintetizate prin metoda sol-gel. (S. Georgescu et al., J. Lumin. 145 (2014) 690).

(1.4) *Difracția de raze X.* În Fig. 3 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru nanopulberile de LGS dopate cu Er^{3+} (1. at.%) și Yb^{3+} (3 at.%), sintetizate prin metoda Pechini sol-gel și tratate termic la temperaturi cuprinse între 700°C și 1000°C . Pulberea tratată la 700°C este amorfă, cristalizarea începând la 750°C . Numai faza de LGS (ICCD 72-2249) este prezentă în pulberile tratate la 800°C și 900°C . În pulberea tratată la 1000°C , pe lângă faza de LGS (majoritară), apar și linii caract

eristice fazelor de LaGaO_3 (notată cu *) și Ga_2O_3 (notată cu o).

1.5. Spectroscopia FTIR. În Fig. 4 sunt prezentate spectrele de absorbție în IR pentru nanopulberile de LGS:Eu sintetizate prin metoda Pechini sol-gel și tratate termic la diferite temperaturi precum și al precursorului. Spectrul precursorului este dominat de benzile de vibrație ale grupurilor C=O, C-H și OH provenite din sinteza umedă. Pentru pulberile tratate termic este caracteristică apariția benzilor de vibrație ale legăturilor metal-oxigen, la energii mai mici de 965 cm^{-1} . Crescând temperatura de tratament termic, aceste benzi se intensifică denotând îmbunătățirea cristalinității, în timp ce benzile caracteristice resturilor organice, diminuează.

2. Caracterizarea prin spectroscopie optică. Au fost folosite următoarele metode de investigare:

(2.1). Reflectanța difuză. În cazul materialelor sub formă de pulberi, nu pot fi măsurate spectrele de absorbție, dar unele informații (prezența dopanților, poziția și mărimea benzilor de absorbție) pot fi obținute din spectrele de reflectanță difuză. În Fig. 5a este dat spectrul de reflectanță difuză pentru o probă ceramică de LGT:Er(1 at.%):Yb(3 at.%) iar în Fig. 5b sunt prezentate spectrele de reflectanță difuză pentru nanopulberi de LGS:Eu (Pechini sol-gel) tratate termic la diferite temperaturi. Pe lângă prezența și pozițiile liniilor de absorbție caracteristice, se mai observă și înclinarea curbelor către lungimi de undă mici, datorită prezenței centrilor de culoare. Înclinarea cea mai mare se observă în Fig. 5b, pentru materialul de volum (bulk).

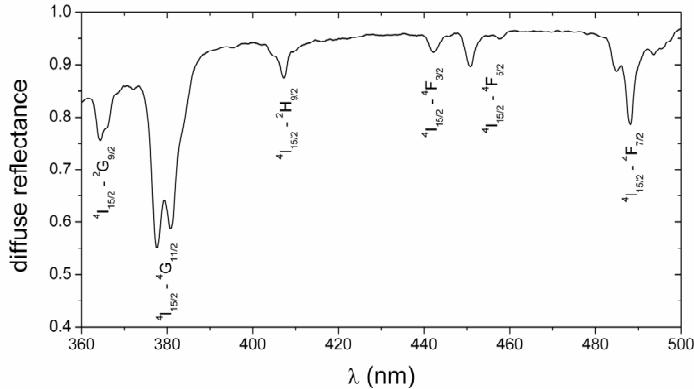


Fig. 5a. Spectrul de reflectanță difuză pentru LGT:Er:Yb (ceramic). Sunt identificate benzile de absorbție din albastru ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2, 5/2, 7/2}$), violet, ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$) și UV ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}$). (S. Georgescu et al., Physica B 413 (2013) 55).

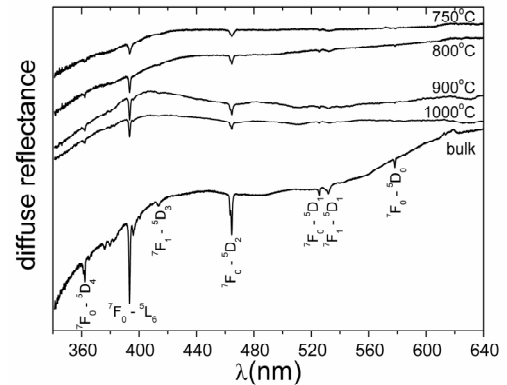


Fig. 5b. Spectrele de reflectanță difuză ale nanopulberilor de LGS:Eu tratate termic la diverse temperaturi și în materialul de volum (bulk). (S. Georgescu et al., J. Lumin. 145 (2014) 690).

(2.2). Luminescența. Spectrele de luminescență (atât pentru excitare directă cât și pentru excitare prin conversie superioară) oferă informații privind procesele care au loc (transfer de energie, dezexcitare radiativă și ne-radiativă) și informații privind eficiența sistemului luminescent studiat.

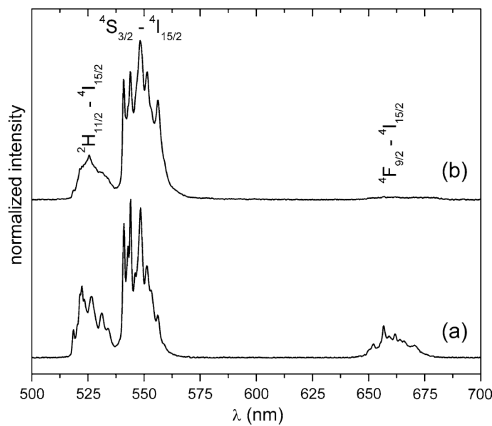


Fig. 6. Spectrele de luminescență ale nano-pulberii de LGS:Er:Yb excitată la 973 nm (a) și la 365 nm (b). (A.M. Voiculescu et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 64 (2012) 667).

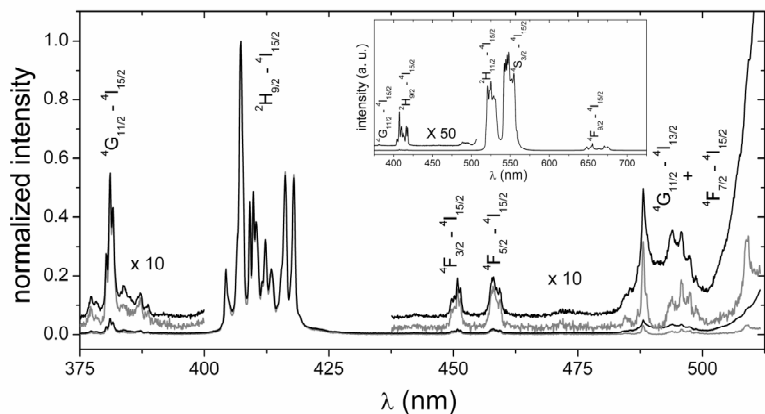


Fig. 7. Luminescență excitată prin upconversie în LGT:Er:Yb ceramic în domeniul UV-albastru. Linia neagră: spectrul 'integral' în domeniul albastru-UV. Linie gri: emisia intensă în verde (în dreapta figurii) a fost anulată prin alegerea convenabilă a fazei amplificatorului lock-in. În medalion: spectrul de luminescență extins din UV până în roșu. (S. Georgescu et al., Physica B 413 (2013) 55).

Pompajul la 365 nm (Fig. 6 (b)) corespunde tranziției $\text{Er}^{3+} ^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}, ^2G_{9/2}$ (Fig. 1). Prin tranziții multifononice, excitația ajunge pe nivelele termalizate $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$ care emit în verde. Nivelul $^4F_{9/2}$ (responsabil cu emisia în roșu) este alimentat prin tranzițiile multifononică și radiativă $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ și se dezexcită neradiativ pe $^4I_{9/2}$ (Fig. 1). Întrucât dezexcitarea este mai puternică decât alimentarea (legea gap-ului), luminescența roșie este foarte slabă. În cazul excitării la 973 nm, prin upconversie, atât Er^{3+} (tranziția $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) cât și Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) absorb radiația de pompaj, secțiunea de absorbție a Yb^{3+} fiind mult mai

mare. Nivelele $^2H_{11/2}$ și $^4S_{3/2}$ sunt populate prin procesele (1) și (2) din Fig. 1 iar nivelul $^4F_{9/2}$, prin procesele (1) și (3). Procesul (3), mai intens la concentrații mari de Yb^{3+} , este cel care intensifică luminescența (roșie) a nivelului $^4F_{9/2}$.

În Fig. 7. este prezentat spectrul de luminescență pentru LGT:Er:Yb ceramic pentru excitare la 973 nm. Întrucât luminescența în UV și violet este produsă de procese de trei fotoni, ea este mai slabă decât cea în verde, produsă de procese de doi fotoni. Pentru a o pune mai bine în evidență, am ‘anulat’ (linia gri în Fig. 7) luminescența verde.

Informații despre procesele care au loc la generarea luminescenței în vizibil și UV pentru pompaj în IR se obțin din dependența intensității luminoase de intensitatea pompajului, reprezentată în scală dublu logaritmică (‘log-log’). În Fig. 8 prezentăm o astfel de dependență în cazul luminescenței în UV, violet, verde și roșu produsă de LGT:Er:Yb ceramic pentru pompaj la 973 nm. În această reprezentare, panta dreptelor reprezintă ordinul procesului de conversie superioară. Diferența de pante pentru nivelele $^4S_{3/2}$ și $^2H_{11/2}$ (termalizate) se datorează încălzirii locale în timpul pompajului. Din valoarea pantelor se deduce că nivelele ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) și $^4F_{9/2}$ sunt populate prin procese de doi fotoni pe când nivelele $^2H_{9/2}$ și $^4G_{11/2}$ – prin procese de trei fotoni (Fig. 1). Mai mult, se poate face o corelație: nivelul $^4G_{11/2}$ este alimentat de pe nivelul ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) iar nivelul $^2H_{9/2}$ este alimentat, în principal, de pe $^4F_{9/2}$ (în ambele cazuri diferența de pantă este $0.9 \approx 1$ – un foton în plus).

În cazul nanopulberilor dopate cu erbiu și ytterbiu sintetizate prin sol-gel (metodă umedă) intensitatea luminescenței depinde de temperatura de tratament termic. Prin tratamentul termic se înlătură o parte din impuritățile adsorbite pe cristalite, impurități care duc la extincția luminescenței.

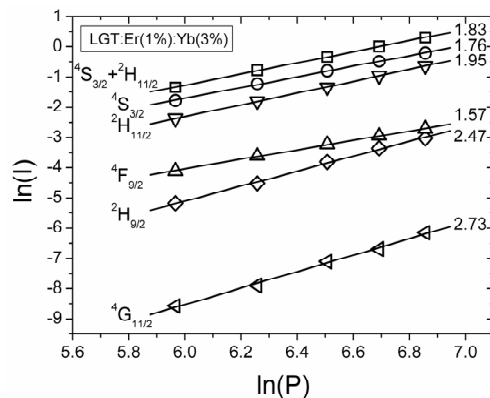


Fig. 8. Reprezentare dublu logaritmică a intensității luminoase în funcție de intensitatea pompajului (S. Georgescu et al., Physica B 413 (2013) 55).

2.3. Cinetica nivelurilor metastabile

În figurile 9a-c sunt reprezentate curbele de cinetica a luminescenței pentru nivele metastabile ale Er^{3+} în nanopulberile de LGS:Er:Yb sintetizate prin metoda Pechini sol-gel, în funcție de temperatura de tratament termic. Comportarea cinetică cu temperatura de tratament termic variază în funcție de nivelul metastabil examinat, influența impurităților adsorbite depinzând de gapul între nivelul emițător și nivelul imediat următor (A.M. Voiculescu et al., J. Sol-Gel Sci. Technol. 64 (2012) 667).

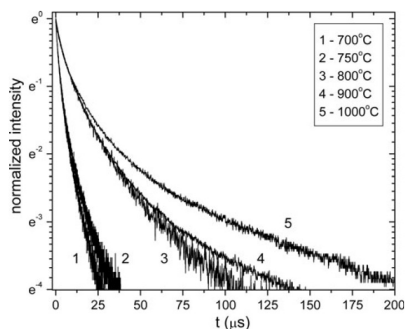


Fig. 9a. Cinetica nivelului $^4S_{3/2}$ al Er^{3+} în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

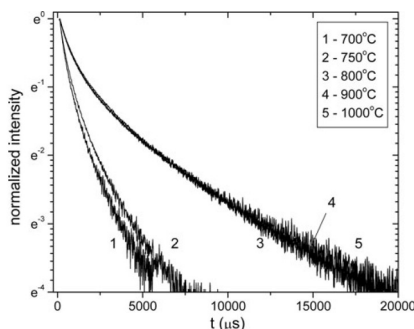


Fig. 9b. Cinetica nivelului $^4I_{13/2}$ al Er^{3+} în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

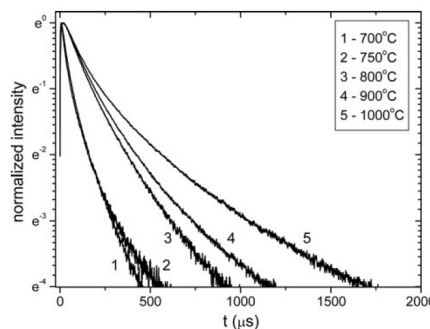


Fig. 9c. Cinetica emisiei la $1 \mu m$ ($^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) + $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+})) în nanoLGS în funcție de temperatura de tratament termic.

3. Proiectarea și obținerea unor nanoparticule hibride nanofosfori-QDs pentru aplicații în tratarea apelor reziduale.

În vederea utilizării nanofosforilor de $NaYF_4:Yb,Er$ în degradarea fotochimică a coloranților organici poluanți s-a conceput un sistem hibrid care conține nanoparticule cu conversie superioară și nanoparticule semiconductoare (quantum dots - QDs) de tip CdSe. S-au ales nanoparticule de CdSe cu un conținut scăzut de atomi de S pentru a obține proprietăți optice complementare nanofosforilor. S-a pornit de la particule de $NaYF_4:Yb:Er$ preparate anterior și stabilizate cu acid citric care s-au cuplat ulterior cu nanoparticule CdSe stabilizate cu ligand octilamină. Sistemul hibrid preparat prin atașarea QDs pe particulele de $NaYF_4:Yb:Er$ prezintă stabilitate bună în soluție, modificarea pH-ului neafectând legăturile formate, fapt demonstrat și de măsurătorile de dimensiuni de particule în sistemele hibride. S-au testat preliminar sisteme hibride cu diverse proporții de nanofosfori și nanoparticule semiconductoare pentru activitatea fotocatalitică de descompunere a unor coloranți organici ca model de poluanți (Albastru de metilen și Rhodamina B). S-a verificat transferul de energie între nanofosfori și QDs prin producerea de specii de oxigen activ măsurând apariția fluorescenței în soluții de acid tereftalic în prezența sistemelor hibride iradiate la 973 nm.

REZULTATE OBTINUTE ÎN 2013. În cadrul acestei etape au fost studiate proprietățile de luminescență ale fosforilor dopați Tm^{3+} și codopați cu Yb^{3+} .

Fosforii dopați cu Tm^{3+} și Yb^{3+} se remarcă prin emisia în albastru (la ~ 480 nm). Au aplicații în biologie și medicină (ca markeri biologici) și în depoluarea apelor uzate, transferul de energie de la fosfori la QD fiind mai rezonant decât în cazul sistemelor cu Er^{3+} și Yb^{3+} . Rezultatele privind luminescența prin conversie superioară a Tm^{3+} în langat (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) dopate cu 3 at.% Yb^{3+} și 1 at.% Tm^{3+} au fost trimise la publicare la Journal of Luminescence.

Schema de nivele a Tm^{3+} și Yb^{3+} precum și principalele procese de transfer de energie $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ sunt date în Fig. 10.

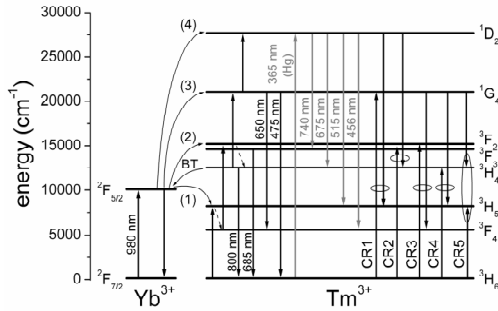


Fig. 10. Schema nivelelor de energie ale Tm^{3+} și Yb^{3+} (1) – (4); procese de transfer de energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$; BT: transfer înapoi; săgeți negre orientate în jos: liniile de luminescență observate prin upconversie; cu gri: liniile de luminescență pentru pompaj la 365 nm; CR1 – CR5: procese de relaxare încrucișată care implică nivelul fundamental a Tm^{3+} (3H_6).

pentru monocristal. Am interpretat această schimbare ca fiind datorată împrăstierii luminii în proba ceramică.

2.2. Luminescență

Luminescența a fost excitată pompând la 365 nm (tranziția $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$), la 465.8 nm ($^3H_6 \rightarrow ^1G_4$) și la 973 nm ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$).

În Fig. 14 este prezentat spectrul de luminescență excitat la 365 nm. Separarea liniilor provenind de pe 1D_2 și 1G_4 s-a făcut prin alegerea fazei amplificatorului lock-in. În Fig. 14 a sunt arătate toate tranzițiile; în Fig. 14 b, au fost eliminate liniile provenind de pe nivelul 1G_4 iar în Fig. 14 c au fost eliminate liniile ce provin de pe

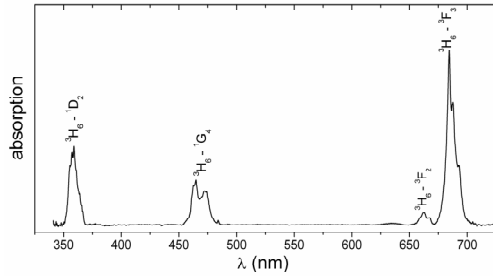


Fig. 12. Spectrul de absorbție al LGT:Yb:Tm în domeniul UV-vis.

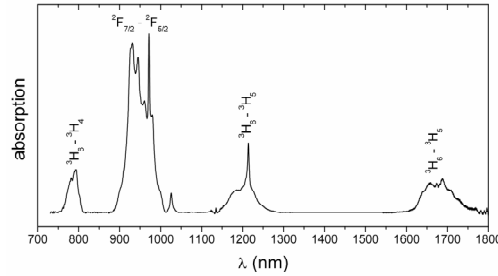


Fig. 13. Spectrul de absorbție al LGT:Yb:Tm în domeniul infraroșu.

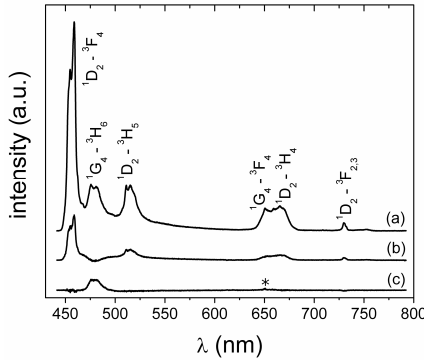


Fig. 14. Spectre de luminescență excitate la 365 nm (vezi text).

(care emite în albastru și roșu) – printr-un proces de trei fotoni, în timp ce 1D_2 printr-un proces de patru fotoni. Datorită procesului de patru fotoni, luminescența nivelului 1D_2 este foarte slabă.

În Fig. 18 este dată dependența intensității luminoase de intensitatea pompajului la 973 nm (în mW), în scală dublu logaritmică. Pentru luminescența albastră (tranziția $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) panta este 2.54 (proces de trei fotoni); pentru luminescența roșie (tranziția $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) panta este 2.46 (proces de trei fotoni). Valoarea mai mică a pantei în cel de al doilea caz poate fi datorată suprapunerii cu emisia tranziției $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$, nivelul 3F_2 fiind populat cu procese de doi fotoni. Pentru luminescența în IR (tranziția

1. Sinteza și caracterizarea structurală

Probele de langatate dopate cu 3 at.% Yb^{3+} și 1 at. % Tm^{3+} au fost obținute prin sinteza în fază solidă, în aer, 1350°C (35 ore), pornind de la oxizi: La_2O_3 , Ga_2O_3 , Ta_2O_5 , Yb_2O_3 și Tm_2O_3 . Pulberile de oxizi, după amestecare, au fost presate la 2.5 Mpa. În urma tratamentului termic, au fost obținute probe ceramice cu o concentrație scăzută de centri de culoare.

Caracterizarea structurală a fost făcută prin difracție de raze X (Fig. 11). Pe lângă liniile de difracție caracteristice fazei la langatate (PDF 00-047-0532), sunt prezente (cu intensitate foarte redusă) linii de difracție pentru faza de perovskit (LaGaO_3) și Ga_2O_3 .

2. Caracterizarea prin spectroscopie optică

Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei.

2.1. Absorbție

Spectrele de absorbție (în domeniile UV-vis și în IR) sunt prezentate în Fig. 12 și Fig. 13. De remarcat că spectrul de absorbție al Yb^{3+} în proba ceramică are o formă diferită în raport cu cel dat în literatură

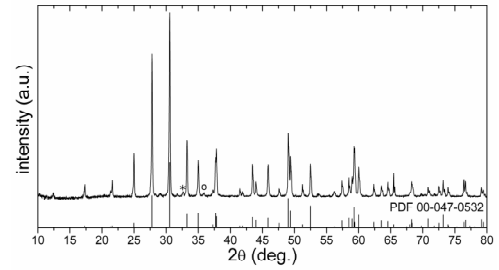


Fig. 11. Tiparul de difracție al LGT:Yb:Tm.

1D_2 . Simbolul (*) marchează poziția liniei $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ pe curba (c).

În Fig. 10 sunt marcate 5 procese de relaxare încrucișată. Aceste procese au fost observate comparând spectrele de absorbție și luminescență (Fig. 15 și Fig. 16).

În Fig. 15 (domeniul vizibil) au fost puse în evidență următoarele procese de relaxare încrucișată: CR1: (3H_6 , 1D_2) $\rightarrow$ (1G_4 , 3F_4), CR2 (3H_6 , 1D_2) $\rightarrow$ (3F_2 , 3F_4), și CR3 (3H_6 , 1G_4) $\rightarrow$ (3F_2 , 3F_4). Toate aceste procese implică starea fundamentală. În Fig. 16 (infraroșu) au fost evidențiate procesele: CR4 (3H_6 , 1G_4) $\rightarrow$ (3H_4 , 3H_5) și CR5 (3H_6 , 1G_4) $\rightarrow$ (3H_5 , 3H_4).

Din Fig. 16 observăm că procesul de transfer de energie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ nu este rezonant. În Fig. 16 luminescență a fost excitată prin pompaj în nivelul Tm^{3+} 1G_4 . Pe lângă liniile de luminescență ale Tm^{3+} se observă și spectrul de emisie al Yb^{3+} , evidențiind procesul de back-transfer $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (BT în Fig. 10).

Spectrul de luminescenței excitate prin conversie superioară (la 973 nm) este dat în Fig. 17. Procesele de conversie superioară responsabile pentru luminescență sunt vizibile în Fig. 10: (1) ($^2F_{5/2}$, 3H_6) $\rightarrow$ ($^2F_{7/2}$, 3H_5) urmat de tranziția multifonică $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$; (2) ($^2F_{5/2}$, 3F_4) $\rightarrow$ ($^2F_{7/2}$, $^3F_{2,3}$) urmat de tranziția multifonică $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_4$; (3) ($^2F_{5/2}$, 3H_4) $\rightarrow$ ($^2F_{7/2}$, 1G_4); and (4) ($^2F_{5/2}$, 1G_4) $\rightarrow$ ($^2F_{7/2}$, 1D_2). Nivelul 3H_4 emițător în IR (la ~ 800 nm) este populat de un proces de doi fotoni, nivelul 1G_4

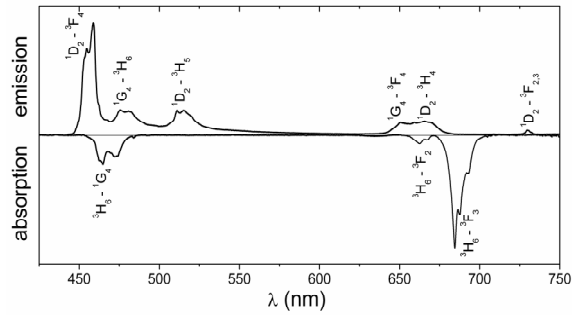


Fig. 15. Spectre de absorbție (negative in figură) și luminescență în domeniul vizibil.

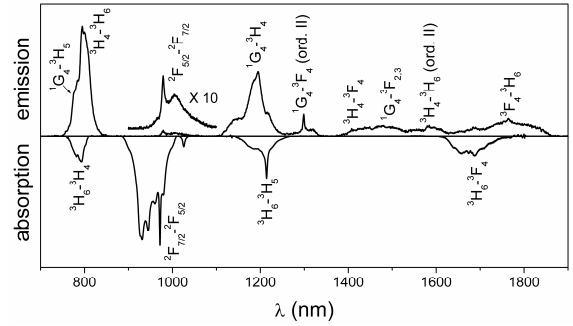


Fig. 16. Spectre de absorbție (negative in figură) și luminescență în domeniul infraroșu.

$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ panta este 1.66, deci proces de doi fotoni.

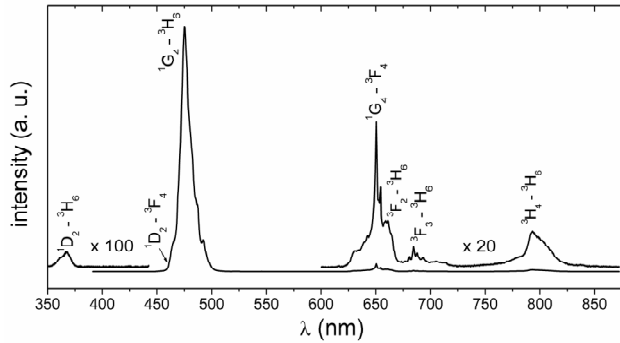


Fig. 17. Luminescență excitată prin conversie superioară. Spectrul de luminescență al tranziției $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ este suprapus peste cel al tranziției $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$.

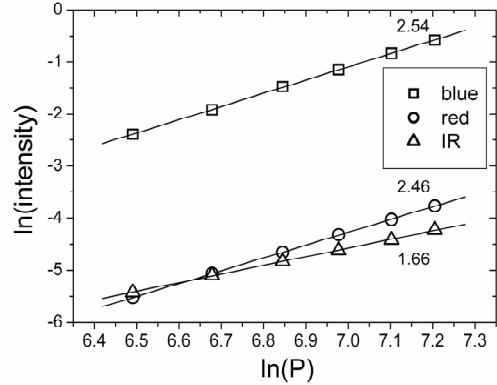


Fig. 18. Reprezentarea dublu logaritmica a dependenței intensității luminescenței de puterea de pompaj incidentă (în mW).

2.3. Cinetica nivelelor metastabile

Cinetica nivelului 1D_2 a fost excitată cu armonica a III-a a laserului Nd:YAG (355 nm). Pentru cinetica nivelelor 1G_4 , 3H_4 , and 3F_4 ale Tm^{3+} și $^2F_{5/2}$ al Yb^{3+} a fost folosit un generator OPO. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul de mai jos.

Timpii de viață au fost calculați cu un fit multi-exponențial:

$$I(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i), \quad \tau_{eff} = \sum_i A_i \tau_i / \sum_i A_i$$

Eficiența transferului $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ a fost estimată din relația

$$\eta = 1 - \tau_{Yb} / \tau_{Yb}^0$$

unde τ_{Yb} este timpul de viață al Yb^{3+} în prezența Tm^{3+} iar τ_{Yb}^0 - în absența Tm^{3+} . Pentru a reduce influența re-absorbției asupra măsurării timpului de viață al Yb^{3+} , probele au fost diluate cu KBr. S-a obținut $\eta = 0.164$.

Tabelul 1. Timpii de viață ai nivelelor Tm^{3+} și Yb^{3+} în LGT:Yb:Tm

Nivelul metastabil	$^2F_{5/2}$	1D_2	1G_4	3H_4	3F_4
Timpul de viață măsurat (μs)	940* 1125**	11	174	393	3470

*Timp de viață măsurat în proba LGT:YbTm diluată.

** Timp de viață măsurat în proba LGT:Yb(0.1%).

ALTE REZULTATE

- Au fost sintetizate (prin reacție în fază solidă) probe ceramice de $CaSc_2O_4$ dopate cu Tm și cu Yb+Ho.
- Au fost caracterizate prin difracție de raze X și au început măsurătorile de spectroscopie optică.
- Au fost sintetizate prin metoda hidrotermală nanocristale de $NaYF_4$ dopate cu Yb și Tm.

Diseminarea rezultatelor

Lucrări publicate

- [L1] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, C. Matei, D. Berger, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, "Upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped nanolangasite synthesized by a modified Pechini route", J. Sol-Gel Sci. Technol., **64** (2012) 667.
- [L2] **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. G. Stefan, O. Toma, "Violet and near-ultraviolet in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Physica B **413** (2013) 55.
- [L3] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, C. Matei, A. G. Stefan, L. Gheorghe, A. Achim, F. Voicu, "Infrared-excited red, green, violet and UV luminescence from langasite crystal doped with erbium and ytterbium", Romanian J. Phys. **58** (2013) 136.
- [L4] **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, C. Matei, C. E. Secu, R. F. Negrea, M. Secu, "Ultraviolet and visible up-conversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaF_2 nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics", J. Luminescence **143** (2013) 150.
- [L5] **Serban Georgescu**, Ana-Maria Voiculescu, Silviu Nastase, Anca Zafir, Cristian Matei, Daniela Berger, Cristina Matei, Angela Stefan, Octavian Toma, "Luminescence of Eu-doped langasite nanopowders synthesized by a modified Pechini route", J. Luminescence **145** (2014) 690.

Lucrări în curs de publicare

- [L6] O. Toma, **S. Georgescu**, „Judd-Ofelt analysis of Er^{3+} ions in calcium lithium niobium gallium garnet”, Journal of Luminescence, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.029>

Lucrări trimise la publicare

- [L7] **Serban Georgescu**, Ana-Maria Voiculescu, Cristina Matei, Octavian Toma, Ruxandra Birjega, "Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ", trimisă la J. Luminescence.

Lucrări prezentate la conferințe internaționale

- [C1] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, C. Matei, A. Stefan, "Synthesis and characterisation of langasite nanopowders doped with erbium and ytterbium", The 8th General Confernece of Balkan Physical Union, 5-7 July 2012, Constanța (poster SP-P11)
- [C2] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, L. Gheorghe, A. Achim, C. Matei, A. Stefan, "Infrared-excited red, green, violet, and UV luminescence from langasite crystal doped with ebium and ytterbium", The 3rd Internat. Conf. on the Physics of Optical Materials and Devices, ICOM 2102, 3-6 September 2012, Belgrad (poster, Book of Abstracts ISBN: 978-86-7306-116-0, pag. 145).
- [C3] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, O. Toma, S. Năstase, "Properties of luminescence for nanopowders compounds from langasite family doped with erbium and ytterbium", International Conference on Nanosciences + Technology, July 23-27 2012, Paris (poster PO3-21, Europhysics Conf. Abstract, Vol. 36D, ISBN No 2-914771-77-0, pag. 97)
- [C4] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, S. Năstase, O. Toma, C. Matei, A. Stefan, "Upconversion processes in langasite nanopowders doped with with erbium and ytterbium", 8th International Conference of f-elements, August 26-31, 2012, Udine, Italy (poster OPT 32P)
- [C5] **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. G. Stefan, O. Toma, "Upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Internat. Conf. on Optics "Micro-to-Nanophotonics III", September 3-6 2012, Bucharest, (oral presentation I.I.6)
- [C6] C. Matei, **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, S. Nastase, "Synthesis by Pechini method of Eu^{3+} : nanolangasite", Physics Conf. TIM-12, Timisoara, 27-30 noiembrie 2012 (poster).
- [C7] A. M. Voiculescu, **S. Georgescu**, C. Matei, S. Nastase, "Upconversion luminescence of nanolangasite doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ", Physics Conf. TIM-12, Timisoara, 27-30 noiembrie 2012 (prezentare orală), publicat în Proceedings SPIE Vol. 8882, 2013.
- [C8] A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, and S. Nastase, "Synthesis and characterization of Europium-doped nano Langasite," 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications, 26-28 April 2013, Wroclaw, Poland (poster presentation).
- [C9] C. Matei, **S. Georgescu**, A.M. Voiculescu, A. Stefan, R. Birjega, "Synthesis by solid state reaction of Langanite doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} and luminescence properties" International Conference "MODERN LASER APPLICATIONS" Third Edition, INDLAS 2013, 20-24 May 2013 Bran, Romania, (poster presentation - P2).
- [C10] C. Matei, **S. Georgescu**, A.M. Voiculescu, F. Voicu, R. Birjega "Upconversion luminescence of Tm, Yb – doped langanite ceramic synthesized by solid state reaction", Materials, Methods & Technologies, 15th International Symposium, 10-14 June 2013, Sunny Beach, Bulgaria, (poster presentation - P67).
- [C11] C. Matei, **S. Georgescu**, A. M. Voiculescu, and A. Stefan, "Blue upconversion luminescence in Langanite and Langatate doped with Tm and Yb", The 13th International Balkan Workshop on Applied Physics, 4-6 July 2013, Constanta, Romania, (poster presentation S1-P01), Book of Abstracts, p. 47.

Director proiect,
Dr. Șerban Georgescu

Upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped nanolangasite synthesized by a modified Pechini route

Ana-Maria Voiculescu · Serban Georgescu ·
Silviu Nastase · Cristian Matei · Daniela Berger ·
Cristina Matei · Angela Stefan · Octavian Toma

Received: 7 September 2012 / Accepted: 11 October 2012 / Published online: 26 October 2012
© Springer Science+Business Media New York 2012

Acknowledgments This work was supported by the Romanian National Research Council (CNCS) in the frame of the Projects IDEI 82/06.10.2011 and PD 51/05.10.2011.

Physica B 413 (2013) 55–58



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb



Violet and near-ultraviolet upconversion luminescence in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+}

S. Georgescu^a, A.M. Voiculescu^a, C. Matei^{a,b}, A.G. Stefan^{a,b}, O. Toma^{a,*}

^a National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor Street, Măgurele, Ilfov, 077125, Romania

^b University of Bucharest, Faculty of Physics, 405 Atomistilor Street, 077125, Magurele-Ilfov, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 October 2012

Received in revised form

11 December 2012

Accepted 22 December 2012

Available online 4 January 2013

Keywords:

ABSTRACT

Violet (410 nm, $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) and near-ultraviolet (380 nm, $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) upconversion luminescence, were obtained for the first time in $\text{Er}:\text{Yb}:\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ceramic sample, synthesized by solid-state reaction, by pumping at 973 nm. $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ energy transfer processes accounting for population of the emitting levels are discussed. The lifetime of the emitting level $^2H_{9/2}$, responsible for violet luminescence, was measured and its quantum efficiency was estimated.

© 2013 Published by Elsevier B.V.

Acknowledgment

This work was supported by the Romanian National Research Council (CNCS) in the frame of the Projects IDEI 82/06.10.2011 and PD 51/05.10.2011.

INFRARED-EXCITED RED, GREEN, VIOLET AND UV LUMINESCENCE FROM LANGASITE CRYSTAL DOPED WITH ERBIUM AND YTTERBIUM

A. M. VOICULESCU, S. GEORGESCU, C. MATEI, A. G. STEFAN,
L. GHEORGHE, A. ACHIM, F. VOICU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor Street, Magurele, Ilfov,
077125, Romania, E-mail: ana.voiculescu@inflpr.ro

Received March 23, 2012

Rom. Journ. Phys., Vol. 58, Nos. 1–2, P. 136–142, Bucharest, 2013

Acknowledgments. This work was supported by the Romanian National Research Council (CNCS) in the frame of the Projects PD 51/05.10.2011 and IDEI 82/06.10.2011.

Journal of Luminescence 145 (2014) 690–696



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin



Luminescence of Eu-doped langasite nanopowders synthesized by a modified Pechini route



Serban Georgescu^a, Ana-Maria Voiculescu^a, Silviu Nastase^b, Anca Zanfir^b, Cristian Matei^b, Daniela Berger^b, Cristina Matei^{a,c}, Angela Stefan^{a,c}, Octavian Toma^{a,*}

^a National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor Street, 077125 Magurele-Ilfov, Romania

^b University "Politehnica" of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Bucharest, Romania

^c University of Bucharest, Faculty of Physics, 405 Atomistilor Street, 077125 Magurele-Ilfov, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2013

Received in revised form

6 August 2013

Accepted 14 August 2013

Available online 24 August 2013

Keywords:

Sol-gel process

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Eu^{3+}

Luminescence

ABSTRACT

Europium doped langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Eu}$) nano-powders were synthesized by a modified Pechini route and annealed in air at various temperatures between 750 °C and 1000 °C. Luminescence was excited at 365 nm (transition $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$). The dependence of the integral luminescence on the annealing temperature is very similar to that of the integral absorption (on the excitation transition). Increasing the thermal treatment temperature, a narrowing of the luminescence lines and a slight blue shift of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ line are observed. The lifetime of $^5\text{D}_0$ level is in the 1 milisecond domain, while those of $^5\text{D}_1$ and $^5\text{D}_2$ levels are of the order of tens of microseconds and, respectively, microseconds. Our analysis shows that the decay of $^5\text{D}_0$ is mostly radiative, the decay of $^5\text{D}_1$ is controlled mainly by multiphonon processes, whereas the decay of $^5\text{D}_2$ is governed by multiphonon and cross-relaxation processes. For comparison, a europium-doped langasite single crystal is also analyzed.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Acknowledgment

This work was supported by the Romanian Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation Funding (UEFISCDI), in the frame of the Projects IDEI 82/06.10.2011 and PD 51/05.10.2011.

Manuscript Number:

Title: Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm³⁺ and Yb³⁺

Article Type: Research Paper

Section/Category: up/down conversion, quantum cutting + energy transfer

Keywords: Upconversion; Luminescence; Langatate; Tm³⁺; Yb³⁺.

Corresponding Author: Dr. Octavian Toma, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics

First Author: Serban Georgescu, PhD

Order of Authors: Serban Georgescu, PhD; Ana-Maria Voiculescu, PhD; Cristina Matei; Octavian Toma, Ph.D.; Ruxandra Birjega, PhD

Abstract: Ultraviolet (365 nm, 1D₂ → 3H₆), blue (480nm, 1G₄ → 3H₆), red (1G₄ → 3F₄ + 3F_{2,3} → 3H₆), and infrared (800 nm, 3H₄ → 3H₆) upconversion luminescence, were obtained for the first time in La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄:Tm:Yb ceramic sample, synthesized by solid-state reaction, pumped at 973 nm. Yb³⁺ → Tm³⁺ energy transfer processes accounting for population of the emitting levels of Tm³⁺ are discussed. Also, the back-transfer process Tm³⁺ → Yb³⁺ was observed. The lifetimes of the metastable levels of Tm³⁺ and Yb³⁺ were measured. The efficiency of the Yb³⁺ → Tm³⁺ transfer was estimated.

Acknowledgment

This work was supported by the Romanian Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation Funding (UEFISCDI), in the frame of the Projects IDEI 82/06.10.2011 and PD51/05.10.2011.