Raport stiințific

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

Obiectiv 2014: Sinteza și investigarea structurală a fosforilor dopați cu Ho³⁺ and Yb³⁺.

<u>REZULTATE OBȚINUTE ÎN 2014.</u>

Procesele de conversie superioară care duc la luminescența Ho^{3+} în sisteme dopate cu Ho^{3+} și codopate cu Yb^{3+} sunt prezentate schematic în Fig. 1. Au loc următoarele procese de transfer de energie:

 $-1. ({}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+}), {}^{5}I_{8} (Ho^{3+})) \rightarrow ({}^{2}F_{7/2} (Yb^{3+}), {}^{5}I_{6} (Ho^{3+}));$ $-2 ({}^{2}F_{-1} (Yb^{3+}), {}^{5}I_{1} (Ho^{3+})) \rightarrow ({}^{2}F_{-1} (Yb^{3+}), {}^{5}S_{2} (Ho^{3+}));$

 $\begin{array}{l} -2 \ (^{2}F_{5/2} \ (Yb^{3+}), \, ^{5}I_{6} \ (Ho^{3+})) \rightarrow (^{2}F_{7/2} \ (Yb^{3+}), \, ^{5}S_{2}, \, ^{5}F_{4} \ (Ho^{3+})); \\ -3 \ (^{2}F_{5/2} \ (Yb^{3+}), \, \, ^{5}S_{2}, \, ^{5}F_{4} \ (Ho^{3+})) \rightarrow (^{2}F_{7/2} \ (Yb^{3+}), \, \, ^{5}G_{3} \ (Ho^{3+})); \end{array}$

 $-4 \ (^{2}F_{5/2} \ (Yb^{3+}), \, ^{5}I_{7} \ (Ho^{3+})) \rightarrow (^{2}F_{7/2} \ (Yb^{3+}), \, ^{5}F_{5} \ (Ho^{3+})).$

În urma acestor procese, se obține emisie în verde (${}^{3}S_{2}, {}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$), în roșu (${}^{5}F_{3}+{}^{5}F_{2}+{}^{3}K_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$), în IR (${}^{5}S_{2}, {}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{7}$), în albastru (${}^{5}F_{3}+{}^{5}F_{2}+{}^{3}K_{8} \rightarrow {}^{5}I_{8}$), în violet (${}^{5}G_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$) și în UV (${}^{5}G_{4}+{}^{3}K_{7}$) $\rightarrow {}^{5}I_{8}$. Tranziția cu cea mai mare intensitate în vizibil este (${}^{5}S_{2}, {}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$), la ~ 550 nm. Acest proces este un proces de doi fotoni.



Fig. 1. Procesele de conversie superioară care au loc în fosforii dopați cu Ho^{3+} și Yb^{3+} .

În cadrul acestei etape, am invesigat cu precădere compușii oxidici $CaSc_2O_4$ și SrY_2O_4 dopați cu ioni de pământuri rare și am continuat investigarea langatatului ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$) dopat cu ioni de pământiri rare. Compușii $CaSc_2O_4$ și SrY_2O_4 cristalizează în sistemul $CaFe_2O_4$ (grup spațial Pnam, D_{2h}^{16}) /1/. În special, $CaSc_2O_4$ dopat cu ioni de pământuri rare s-a dovedit foarte eficient ca fosfor cu conversie superioară /2-4/

1. Prepararea fosforilor

- Sinteza prin reacție în fază solidă

Compoziția probelor a fost calculată, considerând că ionii de pământuri rare $(Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+})$ intră numai în poziția de Sc³⁺ (respectiv, Y³⁺) /3/. Pentru sinteză au fost folosite pulberi de înaltă puritate de CaCO₃ (SrCO₃), Sc₂O₃ (Y₂O₃) și Ho₂O₃ (Tm₂O₃), Yb₂O₃. Pulberile au fost amestecate într-un mojar de agat, presate la 10 MPa cu o presă hidraulică și tratate termic în aer la 1500^oC pentru 4 ore. Înainte de amestecarea pulberilor, a fost îndepărtată umezeala din CaCO₃ (SrCO₃). În urma tratamentului, s-a obținut o probă ceramică din care s-au tăiat probe pentru măsurătorile spectroscopice [1]. O parte din proba rezultată a fost remojarată pentru măsurători de difracție de raze X.

- Sinteza prin metoda sol-gel.

Prin metoda sol-gel au fost preparate pulberi nanometrice de SrY_2O_4 dopat cu Tm^{3+} (1 at.% în raport cu Y^{3+}) și Yb^{3+} (5 at.%, în raport cu Y^{3+}). S-a pornit de la acetat de stronțiu ($Sr(CH_3COO)_3$, puritate ACS 99%, Aldrich), acetat de yttriu tetrahidrat ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$, puritate ACS 99%, Aldrich), acetat de tuliu pentahidrat, azotat de ytterbiu pentahidrat ($Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Aldrich) acid acetic (CH_3CO_2H , $\geq 99\%$, Aldrich), 2-metoxietanol ($C_3H_8O_2$, $\geq 99\%$, Aldrich) și acetilacetonă ($CH_3COCH_2COCH_3$, >99%, Aldrich). Acetatul de strontium, acetatul de yttriu și acetatul de tuliu au fost dizolvați în apă, separat, obținându-se o soluție de concentrație 1M. Pentru a împiedica precipitarea, s-a adaugat acid acetic la soluția obținută, în raport molar [($CH_3COO)_3Sr$] sol 1M: [CH_3COOH]=2:1. Separat, a fost preparată o soluție apoasă de azotat de ytterbiu, care s-a adăugat la soluția de acetat de strontium, acetat de ytriu și acetat de tuliu; amestecul a fost lăsat sub agitare magnetică, la 75°C, timp de o oră. S-a adăugat până la 5% stabilizator, care, în cazul nostru, este un amestec de 2-metoxietanol și acetilacetonă (raport volumetric 2-metoxietanol: acetilacetonă = 3:1). S-a obținut o soluție clară, de culoare galbenă care a fost încălzită pe plită, sub agitare magnetică la 100°C, până când aceasta s-a transformat în gel. Gelul obținut a fost supus tratamentelor termice la diferite temperaturi.

2. Caracterizarea fosforilor

- Difracție de raze X

În Fig. 2 este dat spectrul de difracție de raze X pentru o probă ceramică de $CaSc_2O_4$ dopată cu 1 at.% Ho^{3+} și 5 at.% Yb^{3+} . Spectrul a fost măsurat cu difractometrul PANalytical X'Pert PRO MPD (Cu, K α). Toate liniile de difracție sunt indexate de faza $CaSc_2O_4$ (PDF-00-020-0234). În Fig. 3 este dată difractograma unei probe ceramice de SrY_2O_4 : Tm^{3+} . În acest caz, majoritatea liniile de difracție aparțin fazei SrY_2O_4 (PDF-00-32-1272). Liniile fazelor parazite sunt notate cu *.



Fig. 2. Difracție de raze X pentru o probă ceramică de $CaSc_2O_4$ dopată cu 1 at.% Ho^{3+} și 5 at.% Yb^{3+} [1].



Fig. 4. Difractograma pulberii nanometrice de SrY_2O_4 :Tm (1%):Yb(5%). Liniile de difracție notate cu (*) aparțin fazei Y_2O_3 .

granulare a probei ceramice, grosimea probei nu este cunoscută și spectrul de absorbție trebuie calibrat.

În Ref. [3] am realizat o analiză Judd-Ofelt (JO) pentru o probă ceramică de langatat (La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄) dopată cu 1 at.% Tm³⁺ (Tm³⁺ substituie La³⁺). Pentru calibrarea spectrului de absorbție, s-a utilizat componenta de dipol magnetic a tranziției ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}H_{5}$. Tăria acestei linii poate fi calculată /8/ și nu depinde de gazdă.

Spectrul de absorbție al Tm³⁺ în langatat ceramic este dat în Fig. 5. În urma analizei, au rezultat următorii parametri JO: $\Omega_2 = 2.65 \times 10^{-20}$ cm², $\Omega_4 = 0.80 \times 10^{-20}$ cm² și $\Omega_6 = 1.86 \times 10^{-20}$ cm². Grosimea efectivă calculată a fost $d_{eff} = 0.60$ cm, de patru ori mai mare decât cea geometrică (0.15 cm).



Fig. 3. Difracție de raze X pentru o probă ceramică de SrY_2O_4 dopată cu 1 at.% Tm^{3+} . Liniile marcate cu * nu aparțin fazei SrY_2O_4 .

În Fig. 4, este prezentată difractograma pulberii nanometrice de SrY_2O_4 :Tm(1%):Yb(5%). Pulberea a fost tratată la $1200^{\circ}C$ timp de 10 ore, în aer. Pe lângă liniile fazei de SrY_2O_4 (care constituie 94% din masa pulberii), mai sunt prezente și liniile fazei Y_2O_3 (notate cu *). În funcție de temperatura de tratament, dimensiunea (domeniul de coerență) nanoparticulelor este cuprinsă între 40 și 45 nm.

- Spectre de absorbție

Probele ceramice obținute sunt translucide și spectrul lor de absorbție (pe probe subțiri) poate fi măsurat. Spectrele de absorbție pot fi utilizate pentru determinarea parametrilor Judd-Ofelt /5-7/. Din cauza împrăștierii luminii absorbite datorită structurii aută ei eneatrul de absorbție telbuie celibrat



Fig. 5. Spectrul de absorbție al Tm^{3+} *în langatat ceramic.*

Spectrele de absorbție pentru probele ceramice de $CaSc_2O_4$:Ho³⁺ [4] și La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄:Er³⁺ [5] sunt prezentate în Fig. 6 și Fig. 7.



Fig. 6. Spectrul de absorbție al Ho^{3+} în $CaSc_2O_4$ [4].



Fig. 7. Spectrele de absorbție ale Er^{3+} în langatat pentru grosimi diferite: 0.68 (a), 0.38 (b), 0.24 mm (c)[5].

Spectrul de absorbție al Ho³⁺ în CaSc₂O₄ a fost calibrat folosind timpul de viață al nivelului ⁵I₇. Datorită benzii interzise largi între nivelele ${}^{5}I_{7}$ și ${}^{5}I_{8}$ (Fig. 1), timpul de viață măsurat coincide cu timpul de viață radiativ și poate fi folosit pentru calibrarea spectrului de absorbție. Parametrii JO obținuți sunt: $\Omega_2 = 3.78 \times 10^{20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 5.17 \times 10^{20} \text{ cm}^2$ și $\Omega_6 = 1.92 \times 10^{20} \text{ cm}^2$. Cu acești parametri a fost calculat timpul de viață al nivelelor responsabile pentru emisia în verde (${}^{5}S_{2}$, ${}^{5}F_{4}$) și eficiența cuantică a acestor nivele: 0.53, comparabilă cu cea obținută pentru fluoruri [4].

O analiză detaliată a modului în care grosimea probei ceramice de langatat modifică raportul între liniile de absorbție ale Er³⁺ a fost făcută în [5]. S-a constatat că cu creșterea grosimii probei ,contrastul' între liniile intense și liniile mai puțin intense în spectrul de absorbție al Er³⁺ se reduce, reducând valoarea, în special, parametrului Ω_2 , dar influența asupra parametrului Ω_6 , care determină timpului de viață radiativ al nivelului responsabil pentru emisia în verde (${}^{4}S_{3/2}$) este redusă. A fost obținută o eficiență cuantică de 0.34.

Spectre de luminescență

Luminescența probelor studiate a fost excitată prin conversie superioară (pompaj cu dioda laser la 980 nm) sau prin pompaj în nivele superioare nivelului emitător. Astfel, spectrul de luminescentă al Ho³⁺ în CaSc₂O₄ a fost excitat cu laserul cu Argon, la 488 nm [1]. În Fig. 8 este prezentat rezultatul schimbării concentrației de Yb³⁺: liniile care provin din (${}^{5}S_{2}$, ${}^{5}F_{4}$) descresc pe când linia ${}^{5}I_{6} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ crește. În Fig. 9 sunt date principalele procese de transfer energie responsabile pentru modificările arătate în Fig. 8.



funcție de concentrația de Yb^{3+} : a) 0.%, b) 5% și c) 10.%.

Fig. 8. Spectrul de luminescență al Ho^{3+} în $CaSc_2O_4$ în Fig. 9. Principalele procese de transfer de energie care au loc între Ho^{3+} și Yb^{3+} în $CaSc_2O_4$ [1].

Spectrul de luminescență în domeniul vizibil al Ho³⁺, excitat la 395 nm (tranziția ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{3}K_{7}+{}^{5}G_{4}$), este arătat în Fig. 10. Cea mai intensă tranziție este ${}^{5}S_{2}$, ${}^{5}F_{4} \rightarrow {}^{5}I_{8}$ (în verde). Spectrul de luminescență prin conversie superioară al Tm³⁺ în nano-SrY₂O₄:Tm(1%):Yb(5%) este dat în Fig. 11. Cea mai intensă linie este ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$, la ~ 800 nm. Această luminescență, mult mai intensă decât cea în albastru (${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$) sau în roșu (${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$), este de interes pentru aplicații în biologie și medicină. Atât radiația de pompaj (980 nm) cât și cea emisă (800 nm) au adâncime de pătrundere mare în tesuturile biologice și pot fi ușor separate spectral. Luminescența în IR apropiat (~800 nm) se datorează unui proces de doi fotoni pe când cea în albastru – unui proces de 3 fotoni.





Fig. 10. Spectrul de luminescentă al Ho^{3+} în $CaSc_2O_4$ excitat la 395 nm cu lampa cu Xenon. Spectrul este corectat pentru sensibilitatea spectrală a montajului de măsurare.

Fig. 11. Spectrul de luminescență al Tm³⁺ în nano-SrY₂O₄:Tm:Yb excitat prin conversie superioară la 980 nm. Spectrul este corectat pentru sensibilitatea spectrală a montajului de măsurare.

Cinetica nivelelor metastabile

Cinetica nivelelor metastabile ale Ho^{3+} în CaSc₂O₄ ceramic este aratată în Figs. 12-15. Prezentă trei cazuri

diferite: cinetica nivelului ${}^{5}I_{7}$ care este afectată de reabsorbție (Fig. 12) (pentru concentrații mari de Ho³⁺, timpul de viață măsurat apare lungit); cinetica nivelelor termalizate (${}^{5}S_{2}$, ${}^{5}F_{4}$) și a nivelului ${}^{5}I_{6}$, afectate de procese de relaxare încrucișată (la concentrații mari de Ho³⁺, timpul de viață apare scurtat) și determinarea timpului de viață al nivelului ${}^{5}F_{5}$ din ,risetime' (Fig. 15) [4].



Fig. 12. Cinetica nivelului ${}^{5}I_{7}$ pentru trei concentrații de Ho^{3+} . Pompaj: 532 nm. Risetime-ul observat se datorează condițiilor de pompaj.





Fig. 13. Cinetica nivelelor $({}^{5}S_{2}, {}^{5}F_{4})$ pentru trei concentrații de Ho³⁺. Pompaj: 532 nm.



Fig. 14. Cinetica nivelului ${}^{5}I_{6}$ pentru trei concentrații de Ho^{3+} . Pompaj: 900 nm.

Fig. 15. Cinetica nivelului 5F_5 estimată din porțiunea ascendentă. Pompaj: 532 nm.

Microscopie electronică

În Figs. 16 și 17 sunt arătate imagini de microscopie electronică (scanning) pentru o nanopulbere de SrY_2O_4 dopată cu Tm^{3+} (1%) și Yb^{3+} (5%). Dimensiunile detaliilor vizibile în Figuri sunt de ordinul sutelor de nm. Particulele sunt unite între ele. Există și ,blocuri' de dimensiuni mai mari (de câțiva microni). Comparând cu rezultatele difracției de raze X (particule de 40 – 45 nm), rezultă că particulele se aglomerează.



Fig. 16. Imagine de microscopie electronica pentru pulberea de SrY2O4:Tm(1%):Yb(5%).

Fig. 17. Imagine de microscopie electronica pentru pulberea de SrY2O4:Tm(1%):Yb(5%). Mărire dublă.

Concluzii

- Au fost sintetizate prin reacție în fază solidă probe ceramice de CaSc₂O₄, SrY₂O₄ și La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ dopate cu ioni de pământuri rare (Ho³⁺, Tm³⁺, Er³⁺ și Yb³⁺).
- Au fost sintetizate prin sol-gel pulberi nanometrice de SrY₂O₄ dopate cu Tm³⁺ și Yb³⁺ și tratate termic la diferite temperaturi.
- Probele au fost caracterizate prin difracție de raze X, spectroscopie optică (absorbție, luminescență, cinetica nivelelor metastabile) și microscopie electronică.
- Au fost realizate analize Judd-Ofelt pe probe ceramice translucide. Calibrarea spectrelor de absorbție s-a facut fie folosind probabilitatea de tranziție de dipol magnetic (tranziția ${}^{3}H_{5} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ a Tm³⁺), fie timpul de viață al unui nivel metastabil care se descarcă radiativ (${}^{5}I_{7}$ (Ho³⁺) sau ${}^{4}I_{13/2}$ (Er³⁺)).
- Rezultatele obținute au fost publicate (sau trimese la publicare) și prezentate la conferințe.

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape au fost publicate în următoarele lucrări:

- S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, R. Birjega, "Peculiarities of the Ho³⁺-Yb³⁺ energy transfer in CaSc₂O₄:Ho:Yb", J. Luminescence 154 (2014) 142–147.
- [2] O. Toma, S. Georgescu, "Excited-state absorption in erbium-doped calcium lithium niobium gallium garnet", J. Luminescence 154 (2014) 553-558.
- [3] S. Georgescu, O. Toma, C. Matei, A. M. Voiculescu, A. Ştefan, "Judd–Ofelt analysis of Tm³⁺ in La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ ceramic with granular structure", J. Luminescence **157** (2015) 35–38.

Au fost trimese la publicare la J. Luminescence (în evaluare)

- [4] S. Georgescu, A. Ştefan, O. Toma, A. M. Voiculescu, "Judd-Ofelt analysis of Ho³⁺ doped in ceramic CaSc₂O₄" (Manuscript Number: LUMIN-D-14-01124R1).
- [5] S. Georgescu, A. Ștefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, "Judd-Ofelt analysis of ceramic La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ doped with Er³⁺" (Manuscript Number: LUMIN-S-14-01493-1).

Au fost finalizate (și publicate) două lucrări trimese spre publicare în 2013

- [6] S. Georgescu, A. M. Voiculescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, R. Birjega, "Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm³⁺ and Yb³⁺", J. Luminescence 154 (2014) 74–79.
- [7] O. Toma, S. Georgescu, "Judd–Ofelt analysis of Er³⁺ ions in calcium lithium niobium gallium garnet", J. Luminescence 147 (2014) 259–264.

A fost finalizată și va fi trimisă la publicare lucrarea

- [8] S. Georgescu, A. Stefan, A. M. Voiculescu, O. Toma, "Judd-Ofelt analysis of Tm³⁺ doped in CaSc₂O₄ ceramic samples"
- Au fost prezentate două lucrări la conferința internațională "The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics", 2-4 iulie 2014, Constanța:
- [9] C. Matei, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, A. Stefan, O. Toma, "Luminescence Properties in Langatate Ceramics Doped with Tm³⁺ and Yb³⁺" (prezentare orală, S2-OP2, Book of Abstracts p. 111).
- [10] A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, "Synthesis and Characterization of La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ Doped with Holmium and Ytterbium" (poster, presentation S2-P20, Book of Abstracts p. 127).

Referințe

- /1/ R. Gaume, B. Viana, J. Derouet, D. Vivien, Opt. Mater. 22 (2003) 107-115.
- /2/ J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Luo, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 121905.
- /3/ J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Luo, ChemPhysChem 14 (2013) 4114–4120.
- /4/ J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, S. Lü, Y. Luo, Inorg. Chem. Commun. 38 (2013) 119–122.
- /5/ B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- /6/ G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37** (1962) 511.
- /7/ R.D. Peacock, Struct. Bond. 22 (1975) 88.
- /8/ N. Spector, R. Reisfeld, L. Boehm, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 49.

Director Proiect Dr. Şerban Georgescu