

Raport științific

Titlul proiectului: “Procese de upconversie infraroșu-infraroșu și infraroșu-ultraviolet în fosfori dopați cu ioni de pământuri rare”, CONTRACT 82 / 06.10.2011; PROGRAMUL 'IDEI', PN-II-ID-PCE-2011-3-0643

Pentru fosforii cu conversie superioară, 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, tranziția (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow ${}^4\text{I}_{15/2}$ și roșu, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$ ${}^4\text{I}_{15/2}$) la pompaj în IR. Sistemul $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ este cunoscut pentru tranziția în albastru (${}^1\text{G}_4 \rightarrow$ ${}^3\text{H}_6$) și în IR apropiat (~ 800 nm, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$ ${}^3\text{H}_6$). Sistemul $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ emite în verde (tranziția (${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$) \rightarrow ${}^5\text{I}_8$). În toate aceste sisteme, ionii Yb^{3+} absorb eficient (la ~ 980 nm) radiația de pompaj și o transferă ionului emițător (Er^{3+} , Tm^{3+} sau Ho^{3+}). Emisia verde și roșie a Er^{3+} ca și emisia verde a Ho^{3+} se obține prin absorbție de doi fotoni IR. Emisia albastră a Tm^{3+} se realizează prin absorbție de trei fotoni IR.

În cadrul proiectului, au fost studiate două tipuri de fosfori oxidici. (i) Din familia langasitului, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) și $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (langat, LGT) și (ii) CaSc_2O_4 (scandat de calciu) dopați cu ioni de pământuri rare trivalente: Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} și Yb^{3+} .

LGS și LGT cristalizează în sistemul trigonal (grup spațial P321 (150), clasa de simetrie 32. Este isostructural cu galogermanatul de calciu /1/. Formula generală este $A_3BC_3D_2O_{14}$, unde A reprezintă pozițiile dodecaedrale, B – pozițiile octaedrale iar C și D – pozițiile tetraedrale. Ionii La^{3+} ocupă pozițiile A , unde simetria locală este C_2 /2/. LGS și LGT sunt cristale parțial dezordonate: doi ioni diferiți pot ocupa întâmplător aceeași poziție cristalografică: în LGS, Ga^{3+} și Si^{4+} împart poziția tetraedrică D ; în LGT, pozițiile octaedrice B pot fi ocupate, cu egală probabilitate de Ga^{3+} și Ta^{5+} . În LGT, celelalte poziții (C și D) sunt ocupate de Ga^{3+} . Ionii de pământuri rare trivalente substituie La^{3+} în pozițiile A . Spectrul fononic cupinde fononi cu energii până la 778 cm^{-1} /3/ pentru LGT și până la 866 cm^{-1} pentru LGS /4/.

Scandatul de calciu (CaSc_2O_4) are structura CaFe_2O_4 , și aparține grupului spațial ortorombic Pnma (D_{2h}^{16}) (62) /5/. Ionii Sc^{3+} ocupă două poziții octaedrale în timp ce Ca^{2+} ocupa o poziție coordinată cu opt oxigeni. Ionii cu rază ionică mică (Tm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) substituie Sc^{3+} , cei cu rază ionică mare (Eu^{3+}) substituie Ca^{2+} (cu compensare de sarcină prin vacante sau impurități). În legătură cu fononii scandatului de calciu, literatura dă valoarea de 540 cm^{-1} /6/.

Principalul deziderat pe care trebuie să-l îndeplinească un fosfor este eficiența. În cazul fosforilor cu conversie superioară, definim mai multe tipuri de eficiență: (i) *eficiența energetică* ca raportul între energia emisă (în domeniul de interes) și energia absorbită în IR; (ii) *eficiența definită* ca raport între numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbiți (în engleză, *quantum yield*); (iii) *eficiența energetică practică*, ca raportul între energia emisă și cea incidentă.

Indiferent de care definiție a eficienței vorbim, parametrii esențiali sunt: (a) eficiența cuantică a nivelurilor emițătoare; (b) ratele proceselor de relaxare încrucișată care implică nivelurile emițătoare, (c) ratele tuturor proceselor de transfer de energie care au loc între ionii activatori (Er^{3+} , Tm^{3+} sau Ho^{3+}) și ionii sensibilizatori (Yb^{3+}). Cercetările întreprinse în cadrul acestui proiect au fost orientate astfel încât să răspundă acestor cerințe.

Eficiența cuantică a unui nivel emițător este definită ca raportul între timpul de viață măsurat și timpul de viață radiativ. Determinarea timpului de viață radiativ se face prin metoda Judd-Ofelt (JO) /7, 8/. Din spectrele de absorbție se determină trei parametri Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 (parametrii JO) cu care se poate calcula probabilitatea oricărei tranziții între stările configurației $4f^n$, deci și *timpul de viață radiativ* ai nivelurilor emițătoare. Pentru determinarea timpilor de viață radiativi, am extins metoda JO pentru a fi utilizată la fosforii studiați în cadrul proiectului. Rezultatele au fost publicate în Journal of Luminescence [10-14].

De obicei, fosforii sunt sub formă de pulberi pentru care nu se poate măsura spectrul de absorbție. Pentru a depăși această dificultate, în cadrul acestui proiect am sintetizat fosforii sub formă de discuri ceramice translucide, pentru care se poate măsura spectrul de absorbție. Datorită

fenomenului de împrăștiere a luminii transmise de către structura granulară a ceramicii, grosimea efectivă a probelor este necunoscută iar spectrele de absorbție trebuie calibrate folosind alte informații. În [10, 13] am folosit pentru calibrare componenta de dipol magnetic a probabilității tranziției ${}^5\text{H}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_5$ a Tm^{3+} în LGT și în CaSc_2O_4 . Probabilitatea tranziției de dipol magnetic este practic independentă de gazdă și poate fi folosită ca etalon. O altă metodă de calibrare a spectrelor de absorbție s-a bazat pe faptul că pentru anumite tranziții (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ și ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) și ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (Ho^{3+})) timpul de viață măsurat este practic egal cu cel radiativ [10-14]. În aceste cazuri, probabilitatea tranzițiilor neradiative este foarte mică, datorită gap-ului energetic foarte mare între nivelele emițătoare (${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^1\text{G}_4$, ${}^3\text{F}_4$, ${}^5\text{I}_7$) și nivelurile următoare. În cazul dopării cu Tm^{3+} , rezultatele obținute prin ambele metode de calibrare sunt asemănătoare [10, 13].

În [11] am discutat pe larg efectul grosimii probei de LGT asupra valorii parametrilor JO ai Er^{3+} . Astfel, parametrul JO Ω_2 , care este determinat în special de tranzițiile hipersensibile ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ și ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ este influențat mai puternic de grosimea probei decât Ω_4 și Ω_6 . Probabilitățile de tranziție de pe nivelurile emițătoare ${}^4\text{S}_{3/2}$ (în verde) și ${}^4\text{F}_{9/2}$ (în roșu) depind foarte slab de Ω_2 și, deci, sunt puțin influențate de împrăștierea luminii transmise.

Am obținut următoarele rezultate:

Tabelul 1. Parametrii JO obținuți pentru fosforii studiați

Fosfor	$\Omega_2(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6(\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	Referința
LGT:Er	3.34	1.49	0.64	J. Lumin. 162 (2015) 168
CaSc_2O_4 :Er	3.88	1.83	0.83	J. Lumin. 167 (2015) 186
LGT:Tm	2.65	0.80	1.86	J. Lumin. 157 (2015) 35
CaSc_2O_4 :Tm ^(a)	1.55	1.71	0.98	J. Lumin. 166 (2015) 130
CaSc_2O_4 :Tm ^(b)	1.70	1.84	1.13	J. Lumin. 166 (2015) 130
CaSc_2O_4 :Tm ^(c)	1.57	1.70	1.04	J. Lumin. 166 (2015) 130
CaSc_2O_4 :Ho	3.78	5.17	1.92	J. Lumin. 162 (2015) 174

^(a) Calibrare folosind componenta de dipol magnetic a tranziției ${}^5\text{H}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_5$; ^(b) Calibrare folosind timpul de viață al nivelului ${}^1\text{G}_4$; ^(c) Calibrare folosind timpul de viață al nivelului ${}^3\text{F}_4$.

În tabelul 2 prezentăm eficiențele cuantice obținute pentru nivelurile emițătoare.

Tabelul 2. Timpii de viață experimentali τ_{exp} , timpii de viață radiativi τ_{rad} , și eficiența cuantică η pentru nivelurile emițătoare

Fosfor	Nivelul emițător	τ_{exp} (μs)	τ_{rad} (μs)	η	Referința
LGT:Er	(${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$)	160	451	0.36	J. Lumin. 162 (2015) 168
LGT:Er	${}^4\text{F}_{9/2}$	11	448	0.026	J. Lumin. 162 (2015) 168
CaSc_2O_4 :Er	(${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$)	187	404	0.46	J. Lumin. 167 (2015) 186
CaSc_2O_4 :Er	${}^4\text{I}_{11/2}$	4227	2026	0.48	J. Lumin. 167 (2015) 186
LGT:Tm	${}^1\text{G}_4$	253	207	0.82	J. Lumin. 157 (2015) 35
LGT:Tm	${}^3\text{H}_4$	476	452	0.95	J. Lumin. 157 (2015) 35
CaSc_2O_4 :Tm ^(a)	${}^1\text{G}_4$	410	372	0.91	J. Lumin. 166 (2015) 130
CaSc_2O_4 :Tm ^(a)	${}^3\text{F}_4$	4367	4007	0.92	J. Lumin. 166 (2015) 130
CaSc_2O_4 :Ho	(${}^3\text{S}_2$, ${}^5\text{F}_4$)	123	67	0.54	J. Lumin. 162 (2015) 174
CaSc_2O_4 :Ho	${}^5\text{I}_6$	2285	1300	0.57	J. Lumin. 162 (2015) 174

Procesele de relaxare încrucișată la care participă nivelurile emițătoare au fost analizate în [14] pentru Er^{3+} în CaSc_2O_4 și în [7] pentru Tm^{3+} în LGT.

Informații privind procesele de relaxare încrucișată care implică nivelurile (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$) ale Er^{3+} au fost obținute din analiza cineticii acestor niveluri pentru câteva concentrații de erbiu [14].

Pentru concentrații mici de Er^{3+} , cinetica este exponențială cu timpul de viață $\tau_0 = 186.7 \mu\text{s}$. Pentru concentrații de erbiu mai mari, cinetica poate fi descrisă cu relația Inokuti-Hirayama (IH) pentru interacție dipol-dipol [9]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma\sqrt{t}\right) \quad (1)$$

unde $\gamma = (4/3)\pi^{3/2}N_0\sqrt{C_{DA}}$ cu N_0 concentrația de erbiu și C_{DA} microparametrul pentru transfer donator-acceptor (atât donorii cât și acceptorii sunt ionii Er^{3+}). Am obținut o dependență lineară a parametrului γ de concentrație (modelul IH este aplicabil) și $C_{DA} = 6.7 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Această valoare, destul de mare, limitează concentrația de Er^{3+} în CaSc_2O_4 . În fapt, cea mai mare eficiență a fost obținută pentru 1% erbiu [16].

În [7] au fost analizate nivelurile metastabile $^1\text{G}_4$ și $^3\text{H}_4$ ale Tm^{3+} în LGT. Cinetica nivelului $^1\text{D}_2$ poate fi descrisă de relația IH (Eq. (1)) cu $C_{DA} = 5 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$. Și cinetica nivelului $^1\text{G}_4$ poate fi descrisă cu Eq. (1), cu $C_{DA} = 1.7 \times 10^{-39} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$.

Datele de decay ale nivelului $^3\text{H}_4$ nu pot fi descrise cu IH. În acest caz, a trebuit să includem migrația excitației pe nivelurile Tm^{3+} (C_{DD} fiind microparametrul respectiv). În literatură există două modele care includ migrația: modelul difuziv Yokota-Tanimoto [10] și modelul „hopping” (în salturi) al lui Burstein [11]. Modelul difuziv este valabil pentru $C_{DD} \ll C_{DA}$ și este exprimat prin relația

$$I(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3}\pi^{3/2}N_0\sqrt{C_{DA}t}\left(\frac{1+10.87x+15.50x^2}{1+8.743x}\right)^{3/4}\right] \quad (2)$$

unde $x = DC_{DA}^{-1/3}t^{2/3}$ iar D , coeficientul de difuzie, este legat de microparametrul C_{DD} prin relația $D = 0.5(4\pi N_0/3)^{4/3}C_{DD}$.

Modelul hopping se exprimă prin:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4}{3}\pi^{3/2}N_0\sqrt{C_{DA}t} - Wt\right) \quad (3)$$

unde $W = \pi(2\pi/3)^{5/2}N_0^2\sqrt{C_{DA}C_{DD}}$. Modelul hopping este valabil pentru $C_{DD} \gg C_{DA}$. Analiza rezultatelor a arătat că modelul difuziv este potrivit cu $C_{DA} = 3.1 \times 10^{-40} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ și $C_{DD} = 2 \times 10^{-41} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [7].

Emisia prin conversie superioară în domeniul ultraviolet și în domeniul vizibil a fost studiată în [2-4]. În LGT:Er:Yb, pentru pompaj la 980 nm, s-a obținut, pe lângă emisia în verde ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) și în roșu ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), emisie în albastru ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), emisie în violet ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) și în UV ($^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) [2].

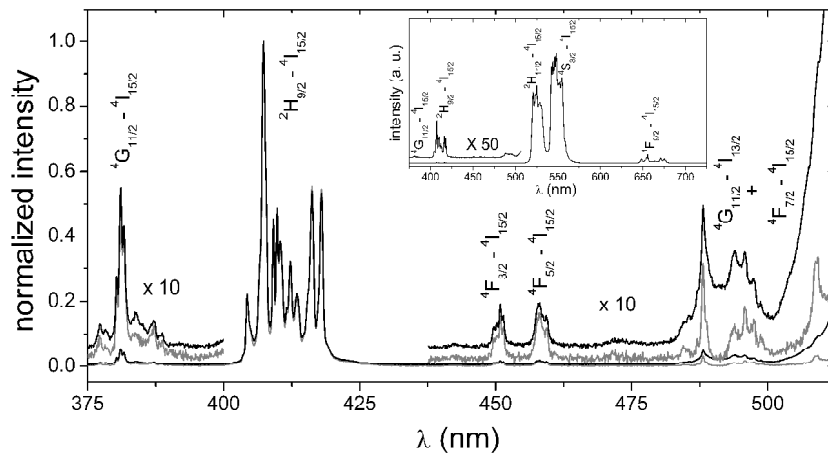


Fig. 1. Luminescență în UV, violet și albastru excitată prin conversie superioară în LGT:Er:Yb.

În Fig. 1 este dat spectrul de luminescență excitată prin conversie superioară în LGT:Er(1%):Yb(3%) [2]. Analiza dependenței intensității emisie de intensitatea pompajului a arătat că emisia în UV și violet se obține prin procese de trei fotoni. Luminescență pe tranzițiile

${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (UV) și ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, la pompaj prin conversie superioară fost observată și în monocristalul LGS:Er:Yb [3].

Procesele de conversie superioară în nano-LGS dopat cu Er^{3+} și Yb^{3+} , sintetizat prin metoda Pechini modificată, au fost analizate în [1]. Cristalizarea fazei de LGS începe la temperaturi de tratament termic de $750^\circ C$. La temperatura de $1000^\circ C$, pe lângă faza de langasit apar liniile de difracție al fazei de perovskit ($LaGaO_3$) și ale Ga_2O_3 . Eficiența luminescenței crește semnificativ cu temperatura de tratament termic. La fel, timpii de viață măsurați pentru nivelurile ${}^4S_{3/2}$ și ${}^4I_{13/2}$ cresc cu temperatura de tratament termic datorită tranziției amorf-cristalin și îndepărtarea impurităților adsorbite.

Luminescența în UV (${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) și violet (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), excitată prin conversie superioară, a fost observată într-o probă glass-ceramic dopată cu Er^{3+} și Yb^{3+} [4]. Responsabile pentru luminescență sunt nanocristalele de CaF_2 (~ 16 nm) care apar în sticla sol-gel ca urmare a tratamentelor termice și în care intră dopanții. Timpii de viață experimentali pentru nivelele metastabile ${}^2H_{9/2}$, (${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$), și ${}^4F_{9/2}$ au fost comparați cu timpii de viață radiativi din literatură și au fost estimate eficiențele cuantice. Cea mai ridicată s-a obținut pentru emisia în roșu (10.6%) și cea mai scăzută pentru emisia în verde (0.44%). Pentru emisia în violet am estimat o eficiență cuantica de 0.88%.

Modificările morfologice, ca urmare a tratamentelor termice, ale nano-LGS sintetizat prin metoda Pechini modificată, au fost analizate utilizând ca sondă ionul Eu^{3+} [5]. Datele de raze X au arătat că temperatura optimă de tratament este $900^\circ C$; pentru temperaturi mai mari, apar faze parazite ($LaGaO_3$, Ga_2O_3). Dependența de temperatură a intensității integrale a absorbției pentru tranziția ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ este similară cu dependența de temperatură a emisiei, sugerând ca principalul factor care influențează intensitatea emisiei este eficiența absorbției. Pentru cinetica nivelurilor metastabile ale Eu^{3+} (5D_0 , 5D_1 și 5D_2) s-au observat trei tipuri de comportare: (i) 5D_0 se dezexcită în principal radiativ; (ii) cinetica nivelului 5D_1 este controlată de procese multifononice; (iii) procesele de relaxare încrucișată domină cinetica nivelului 5D_2 .

În [16] am studiat procesele de conversie superioară în probe ceramice de $CaSc_2O_4:Er:Yb$ ținând seama de existența a trei centri în care pot intra ionii dopanți: două poziții de Sc^{3+} și una de Ca^{2+} . Pentru evaluarea cineticii nivelurilor metastabile, pompajul a fost efectuat neselectiv (cu OPO) iar luminescența a fost receptată cu bandă cât mai largă, pentru a înregistra emisia de la toți centrii. Eficiența maximă a fost obținută pentru 5% Yb^{3+} și 1% Er^{3+} . Crescând concentrația de Yb^{3+} , raportul între intensitatea luminescenței roșii și cea a luminescenței verzi crește, mai repede pentru seria de probe cu 0.5% Er^{3+} . Modificarea culorii rezultate a emisiei cu concentrația de Yb^{3+} este ilustrată în Fig. 2, unde sunt date diagramele CIE. Domeniul acoperit de seria cu 0.5% Er^{3+} este

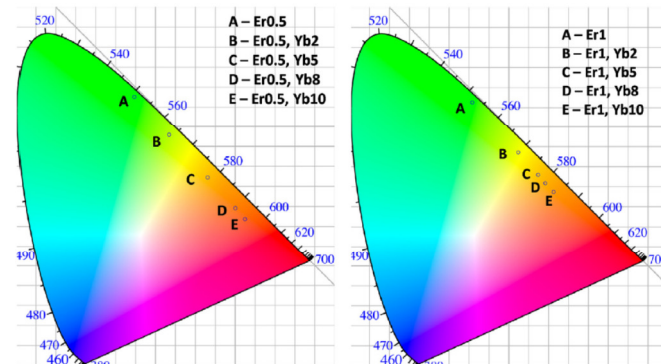


Fig. 2. Diagramele CIE pentru seriile de probe $CaSc_2O_4:Er:Yb$.

mai larg decât cel acoperit de seria cu 1% Er^{3+} .

Modelarea matematică a proceselor care au loc în probele de $CaSc_2O_4:Er:Yb$ pompate prin conversie superioară a permis obținerea de expresii analitice pentru populația nivelurilor emițătoare în verde (N_5) și în roșu (N_4):

$$N_5 \approx \frac{W_{up1}W_{up2}T_2T_5N_0n_1^2}{(1+w_{CR}T_5N_0+W_{BTb}T_5n_0)(1+W_{BTa}T_2n_0)} \quad (4)$$

$$N_4 \approx \frac{\beta_{21}W_{up1}W_{up3}T_1T_4N_0n_1^2}{(1+W_{BTa}T_2n_0)[1+W_{up3}T_1n_1(1-\beta_{41})]} \quad (5)$$

unde T_1, T_2, T_4, T_5 sunt timpii de viață ai nivelurilor Er^{3+} $^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}, ^4F_{9/2}$ și $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})$ respectiv. N_0 este populația nivelului fundamental al Er^{3+} , $^4I_{15/2}$ iar n_0 este populația nivelului $^2F_{7/2}$. n_1 este populația nivelului Yb^{3+} $^2F_{5/2}$. Ratele de conversie superioară W_{up1}, W_{up2} și W_{up3} se referă la procesele de transfer de energie (1) $(^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})) \rightarrow (^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}))$, urmat de tranziție multifononică pe $^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$; (2) $(^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})) \rightarrow (^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}))$ urmat de tranziții multifononice rapide pe $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})(\text{Er}^{3+})$; (3) $(^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})) \rightarrow (^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}))$ (tranziție asistată de fononi). W_{BTa} și W_{BTb} sunt ratele proceselor de back-transfer $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ $(^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})) \rightarrow (^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}))$ și, respectiv, $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2})(\text{Er}^{3+}), ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})) \rightarrow (^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}), ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}))$. w_{CR} este rata proceselor de relaxare încrucișată în sistemul Er^{3+} $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}, ^4I_{13/2})$. În fine, β_{21} și β_{41} sunt rapoarte de ramificare pentru tranzițiile $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ și $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

Ecuatiile (4) și (5) indică dependența eficienței de conversie superioară de parametrii de material: rate de conversie superioară cât mai mari, rate de relaxare încrucișată și de back-transfer cât mai mici.

Raportul între intensitatea luminescenței roșii și a celei verzi este proporțional cu raportul N_4/N_5 ($\beta_{41} \ll 1$):

$$\frac{N_4}{N_5} \approx \beta_{21} \frac{T_1T_4W_{up3}(1+w_{CR}T_5N_0+W_{BTb}T_5n_0)}{T_2T_5W_{up2}(1+W_{up3}T_1n_1)} \quad (6)$$

Observăm că, în cadrul aproximațiilor făcute, raportul roșu/verde nu depinde de procesul de back-transfer reprezentat de W_{BTa} . Un rezultat similar a fost obținut pentru $\text{ZrO}_2:\text{Er}:\text{Yb}$ [12/].

Eficiența energetică η_{eff} a fost determinată ca raportul între energia emisă în vizibil (verde + roșu) și energia absorbită în IR (la 980 nm):

$$\eta_{eff} = \int_{500nm}^{750nm} I(\lambda) d\lambda / \left[\int_{950nm}^{1025nm} I_u(\lambda) d\lambda - \int_{950nm}^{1025nm} I_d(\lambda) d\lambda \right] \quad (7)$$

unde la numărător este aria spectrului de emisie în vizibil (verde + roșu). La numitor, integrala din $I_u(\lambda)$ este aria spectrului în domeniul 950 – 1025 nm pentru o probă de CaSc_2O_4 nedopată iar integrala din $I_d(\lambda)$ se referă la proba dopată. Diferența reprezintă puterea absorbită de proba dopată. Pentru proba $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Er}(1\%):\text{Yb}(5\%)$ am obținut $\eta_{eff} = 0.94\%$ pentru o putere incidentă de $\sim 80 \text{ W/cm}^2$. [16]. Ulterior, reluând măsurătorile, am obținut o valoare de 1.4%. Amintim că eficiența de upconversie pentru un fosfor cunoscut ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}:\text{Yb}$) este 1% [13/].

Eficiența cuantică a emisiei prin conversie superioară (quantum yield), definită ca raportul între numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbiți este dată de relația:

$$\eta_{qe} = \int_{500nm}^{750nm} \lambda I(\lambda) d\lambda / \left[\int_{950nm}^{1025nm} \lambda I_u(\lambda) d\lambda - \int_{950nm}^{1025nm} \lambda I_d(\lambda) d\lambda \right] \quad (8)$$

Am obținut $\eta_{eff} = 0.65\%$ [16].

Referințe

- /1/ B.V. Mill, A.V. Butashin, G.G. Kodzhabagian, E.L. Belokoneva, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 264 (1982) 1385 (in Russian).
- /2/ V.N. Molchanov, B.A. Maksimov, A.F. Kondakov, T.S. Chernaya, Yu.V. Pisarevsky, V.I. Simonov, JETP Lett. 74 (2001) 222.
- /3/ R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, L. Macalik, J. Komar, M. Berkowski, Appl. Phys. B 116 (2014) 183.
- /4/ G.W. Lu, C.X. Li, W.C. Wang, Z.H. Wang, Z.M. Wang, D.R. Yuan, H.R. Xia, Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004) 439.
- /5/ R. Gaume, B. Viana, J. Derouet, D. Vivien, Opt. Mater. 22 (2003) 107.
- /6/ J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Luo, Appl. Phys. Lett. 101(2012) 121905.
- /7/ B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- /8/ G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- /9/ M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1978.
- /10/ M. Yokota, O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 22 (1967) 779.
- /11/ A.I. Burshtein, J. Lumin. 34 (1985) 167.
- /12/ G. Chen, G. Somesfalean, Y. Liu, Z. Zhang, Q. Sun, F. Wang, Phys. Rev. B 75 (2007) 195204.

Rezultate obținute în cadrul proiectului

(cu **bold** sunt notați membrii echipei de cercetare)

A. Lucrări publicate in reviste ISI

- [1] **A. M. Voiculescu, S. Georgescu, S. Năstase, C. Matei, D. Berger, Cristina 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.
- [2] **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.
- [3] **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.
- [4] **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.
- [5] **S. Georgescu, A.M. Voiculescu, S. Nastase, A. Zanfir, C. Matei, D. Berger, Cristina Matei, A. Stefan, O. Toma**, “Luminescence of Eu-doped langasite nanopowders synthesized by a modified Pechini route”, J. Luminescence **145** (2014) 690.
- [6] **O. Toma, S. Georgescu**, „Judd-Ofelt analysis of Er^{3+} ions in calcium lithium niobium gallium garnet”, J. Luminescence **147** (2014) 259.
- [7] **S. Georgescu, A.M. Voiculescu, C. Matei, O. Toma, R. Birjega**, “Upconversion luminescence in langatate ceramics doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ”, J. Luminescence **154** (2014) 74.
- [8] **S. Georgescu, A. Stefan, A.M. Voiculescu, O. Toma, C. Matei, R. Birjega**, „Peculiarities of the Ho^{3+} - Yb^{3+} energy transfer in $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ho}:\text{Yb}$ ”, J. Luminescence **154** (2014) 142.
- [9] **O. Toma, S. Georgescu**, „Excited-state absorption in erbium-doped calcium lithium niobium gallium garnet”, J. Luminescence **154** (2014) 553.
- [10] **S. Georgescu, O. Toma, C. Matei, A.M. Voiculescu, A. Ștefan**, „Judd-Ofelt analysis of Tm^{3+} in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ceramic with granular structure”, J. Luminescence **157** (2015) 35.
- [11] **S. Georgescu, A. Ștefan, A.M. Voiculescu, O. Toma**, „Judd-Ofelt analysis of ceramic $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with Er^{3+} ”, J. Luminescence **162** (2015) 168.
- [12] **S. Georgescu, A. Ștefan, O. Toma, A.M. Voiculescu**, „Judd-Ofelt analysis of Ho^{3+} doped in ceramic CaSc_2O_4 ”, J. Luminescence **162** (2015) 174.
- [13] **S. Georgescu, A. Ștefan, A.M. Voiculescu, O. Toma**, „Judd-Ofelt analysis of Tm^{3+} doped in CaSc_2O_4 ceramic samples”, J. Luminescence **166** (2015) 130.
- [14] **S. Georgescu, A. Ștefan, O. Toma**, “Judd-Ofelt and energy-transfer analysis of Er^{3+} doped in CaSc_2O_4 ceramic samples”, J. Lumin. **167** (2015) 186.
- [15] **A.M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Ștefan, O. Toma**, “Synthesis and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ doped with holmium and ytterbium”, Romanian J. Phys. **60** (2015) 495.
- [16] **A. Ștefan, O. Toma, S. Georgescu**, “Upconversion luminescence in CaSc_2O_4 doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ”, J. Luminescence **180** (2016) 376.

B. Lucrări prezentate la conferințe internaționale

- [1] **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 Conference of Balkan Physical Union, 5-7 July 2012, Constanța (poster SP-P11)
- [2] **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 erbium 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).
- [3] **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)
- [4] **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)
- [5] **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)
- [6] **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).
- [7] **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.
- [8] **A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma, 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).
- [9] **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).
- [10] **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).
- [11] **C. Matei, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, 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.
- [12] **C. Matei, S. Georgescu, A. M. Voiculescu, A. Stefan, O. Toma**, „Luminescence Properties in Langatate Ceramics Doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ” (The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanța, 2-4 July 2014, oral presentation, S2-OP2, Book of Abstracts p. 111).
- [13] **A. M. Voiculescu, S. Georgescu, C. Matei, A. Stefan, O. Toma**, „Synthesis and Characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ Doped with Holmium and Ytterbium” (The 14th International Balkan Workshop on Applied Physics, Constanța, 2-4 July 2014, poster, presentation S2-P20, Book of Abstracts p. 127).
- [14] **A. Ștefan, S. Georgescu, O. Toma, C. Matei**, “Upconversion luminescence in CaSc_2O_4 codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} ” (THE 8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, ROCAM 2015”, București, 7-10 iulie 2015, prezentare orală).

- [15] **O. Toma, S. Georgescu, A. Stefan**, “Excited-state absorption in erbium-doped ceramic langatate,” 2016 International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM 2016)", 10-15 July 2016, Lyon, France (poster presentation).
- [16] **O. Toma, S. Georgescu**, “Excited-state absorption in Er-doped partially disordered calcium lithium niobium gallium garnet,” 2016 International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM 2016)", 10-15 July 2016, Lyon, France (poster presentation)
- [17] **A. Stefan, S. Georgescu, and O. Toma**, “Peculiarities of $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in $\text{CaSc}_2\text{O}_4\text{:Er:Yb}$,” 19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 2016), 17-22 July, 2016, Paris, France, Book of Abstracts, p. 202 (P29, poster presentation).

În cursul anului 2015, un membru al echipei de cercetare (Elena-Cristina Matei) a susținut teza de doctorat cu teza “Procese de luminescență în fosfori cu conversie superioară în infraroșu și vizibil” (conducător științific Dr. Șerban Georgescu, directorul proiectului). (Teza poate fi accesată la adresa: ecs.inflpr.ro/publications/PhD_Cristina-Elena_Matei.pdf). De asemenea, un alt membru al echipei de cercetare (Angela Ștefan) se află într-o fază avansată a finalizării tezei de doctorat, care va fi susținută public în anul viitor.

Director proiect

Dr. Vasile-Șerban Georgescu